

ANA CATARINA BERNARDINO BAPTISTA

**PRODUÇÃO DE BIOBATERIAS A
PARTIR DE MEMBRANAS OBTIDAS
PELA TÉCNICA DE ELECTROFIAÇÃO**

LISBOA, 2009

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE BIOBATERIAS A
PARTIR DE MEMBRANAS OBTIDAS
PELA TÉCNICA DE ELECTROFIAÇÃO**

ANA CATARINA BERNARDINO BAPTISTA

Dissertação efectuada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de
Mestre em Biotecnologia

ORIENTADORA: Professora Doutora Isabel Ferreira

CO-ORIENTADOR: Professor Doutor João Paulo Borges

CENIMAT/I3N – Departamento de Ciência dos Materiais da FCT/UNL

LISBOA, 2009

Resumo

O presente trabalho visa a *Produção de Biobaterias a partir de Membranas obtidas pela técnica de Electrofiação*.

Com este trabalho pretendeu-se desenvolver um dispositivo electroquímico (*biobateria*) capaz de gerar energia eléctrica a partir de biofluidos, como a transpiração e o sangue, e com capacidade de satisfazer as necessidades de dispositivos electrónicos de baixo consumo.

Para o desenvolvimento das biobaterias começou-se por produzir membranas de nanofibras de acetato de celulose, por electrofiação. As nanofibras produzidas, de forma regular e de baixa dispersão de diâmetros, conferem à membrana elevadas porosidade, flexibilidade e área superficial.

Neste trabalho, as membranas de nanofibras são utilizadas como suporte físico (substrato) e separador, sendo os eléctrodos depositados sob a forma de filme fino, em ambas as faces da membrana, formando o dispositivo electroquímico.

O comportamento electroquímico da membrana foi analisado por voltametria cíclica, pretendendo-se estudar as reacções electroquímicas e avaliar a cinética da transferência de electrões no processo de oxidação-redução. De um modo geral, verificou-se que a produção de energia depende não só dos materiais que formam o ânodo e o cátodo, mas também do tipo de solução utilizada como combustível, bem como da espessura da membrana. Os resultados mostraram ser possível obter correntes desde os 10 nA até os 0,6 mA, para uma área de 1cm².

Com o intuito de demonstrar as potencialidades destes dispositivos, algumas estruturas foram testadas sobre a pele suada, apresentando valores de tensão e correntes bastante promissores.

Abstract

This research work envisages the *Production of bio-batteries based on electrospun membranes*.

The present work aims at the development of an electrochemical device (bio-battery) able to generate electrical energy from body fluids, like sweat or blood, to supply small power consumption electronic devices.

In the development of these bio-batteries, cellulose acetate membranes were made with a matrix of nanofibers produced by electrospinning. The electrospun fibers are homogeneous and have a narrow diameter distribution. As a consequence, the membranes produced are highly porous, flexible and have a high surface area which are important properties for the present application. The cellulose membrane works both as a support and as a separator. Thin films are deposited on both surfaces of the membranes to form the electrodes of the electrochemical device.

The membrane's electrochemical behavior was performed by cyclic voltammetry in order to evaluate the redox reactions and the electron transfer kinetics during the process. The power generated by these devices depends not only on the materials used as electrodes, but also on the added solutions, as well as on the membrane thickness. The values of the current detected range from 10 nA to 0.6 mA, for a membrane with 1cm².

In order to demonstrate the great potential of these electrochemical devices, bio-batteries prototypes were tested in sweated skin, demonstrating promising voltage and current values.

Agradecimentos

Como qualquer trabalho de investigação, o estudo aqui apresentado contou com o apoio e colaboração de professores, colegas, amigos e familiares que, de uma forma directa ou indirecta, demonstraram total disponibilidade e muita paciência para me escutar, esclarecer e apoiar.

Aos meus orientadores, um especial *Obrigado* por todo o seu apoio e conhecimento transmitido. A Professora Isabel Ferreira, sempre criativa e motivada, muito me ajudou e incentivou na realização deste trabalho. Agradeço-lhe toda a tolerância demonstrada, o tempo dispensado e a confiança depositada, tornando possível a minha integração na área, até então por mim desconhecida, da microelectrónica. O Professor João Paulo Borges, que sempre se mostrou disponível e atento, apoiou-me e motivou-me sempre que necessário, depositando confiança no meu trabalho e proporcionando-me liberdade de execução. A ambos agradeço o facto de me terem ajudado a crescer enquanto pessoa, aluna e, quem sabe, futura investigadora.

Ao *coleguinha* Bruno Brás, um *Muito Obrigada*, pois para além de se ter mostrado um bom amigo, foi um óptimo colega de trabalho. Sempre pronto para me ajudar nas dificuldades que surgiam, e vice-versa, o Bruno foi o meu companheiro nos momentos de *brainstorming*, demonstrando uma grande inteligência, acompanhada da boa disposição e alegria que lhe são características.

Ao longo deste trabalho muito foi o apoio dado pelo grupo dos Materiais para a Electrónica e Microelectrónica, liderado pela Professora Doutora Elvira Fortunato e pelo Professor Doutor Rodrigo Martins. A todos agradeço a cooperação e disponibilidade prestada! Deste grupo, devo um especial agradecimento ao Nuno Correia, por todo o tempo dispensado no esclarecimento do funcionamento de alguns equipamentos, à Rita Albuquerque pela sua ajuda nos ensaios de Voltametria Cíclica, à Lúcia Gomes e à Diana Gaspar, uma dupla sempre prestável para ajudar com algumas das deposições de filmes finos, e que nos contagia com a sua boa disposição.

Ao grupo dos Materiais Poliméricos e Mesomorfos, agradeço toda a simpatia e carinho com que me acolheram, fazendo especial destaque à Dona Augusta pela sua alegria e amizade, à Patrícia, ao Hugo, ao Luís e ao João pelo companheirismo, apoio e bons momentos que me proporcionaram neste último ano.

Ao Professor Rui Silva agradeço a sua ajuda e disponibilidade para os ensaios de SEM e EDS realizados no CENIMAT/I3N, assim como à Engenheira Marta Ferro do CICECO-UA pela sua cooperação nas análises de SEM. Ao Professor Jorge Silva pela disponibilização dos seus laboratórios quando necessário. Agradeço, também, ao Professor Pedro Tavares e à Doutora Cristina Cordas pela atenção prestada e esclarecimentos fornecidos relacionados com fenómenos electroquímicos.

Saliento também a grande ajuda e prontidão prestada pelo Senhor Joel, que me auxiliou em situações de foro mecânico, por vezes problemáticas, relacionadas com o sistema de Evaporação Térmica Resistiva.

Aos meus amigos, que de uma forma directa ou indirecta sempre me apoiaram, e que se mostraram muito pacientes com a minha ausência nestes últimos meses. Não os nomeio, pois poderia ficar algum de fora, mas eles sabem quem são!

Com um papel fundamental na minha vida, agradeço aos meus pais Angelina e Manuel Batista, à minha irmã Carla, ao meu cunhado Vitor e ao meu sobrinho Tomás. A eles devo a pessoa em que me tornei. *Obrigada* por todo o apoio e amor que me têm dado. Quero deixar um especial agradecimento, saudoso, aos meus queridos avós, Aurora e Diamantino Bernardino que, infelizmente, já não estão presentes na minha vida, mas que tiveram um papel fundamental, marcando a minha educação.

Por último, e com muito carinho, agradeço ao João Fernandes, por todo o seu amor e amizade de longa data. Demonstrando-se sempre presente, ele deu-me a motivação e o apoio necessários para enfrentar esta etapa da minha vida, mesmo que, por vezes, se encontre a milhas de distância.

Muito Obrigada!

Nomenclatura

MEMs	Micro-Electro-Mechanical System
GOx	Glucose Oxidase
BQ	ρ -Benzoquinona
Voc	Tensão de circuito aberto
MP3	MPEG (Moving Picture Experts Group) 1 layer-3
CNTs	Carbon Nanotubes
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
PVDF	Poly(vinylidene fluoride)
Mw	Molecular weight
TCO	Transparent Conductive Oxide
SEM	Scanning Electronic Microscopy
EDS	Energy Dispersive X-ray
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
I	Intensidade de corrente eléctrica
AC	Acetato de Celulose
VC	Voltametria Cíclica
V	Potencial
C	Caudal
D	Distância entre a seringa e o colector
v	Velocidade de varrimento do potencial
Jsc	Densidade de corrente curto-circuito
J _{pa}	Densidade de corrente do pico anódico
J _{pc}	Densidade de corrente do pico catódico
E _{pa}	Potencial do pico anódico
E _{pc}	Potencial do pico catódico
R ²	Factor de correlação das variáveis X e Y

Índice

RESUMO	I
ABSTRACT	II
AGRADECIMENTOS.....	III
NOMENCLATURA	V
ÍNDICE.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XV
OBJECTIVOS	1
CAPÍTULO 1	2
INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Contextualização.....	3
1.1.1 Miniaturização e Flexibilidade dos Dispositivos.....	3
1.1.2 A evolução das Biobaterias.....	4
1.1.3 O desenvolvimento de novos separadores	8
1.2 Inovação e aplicabilidade do estudo efectuado.....	10
CAPÍTULO 2	11
MÉTODOS EXPERIMENTAIS	11
2.1 Electrofiação.....	11
Princípios básicos	12
Descrição detalhada do funcionamento	13
2.2 Deposição de filmes finos.....	14
2.2.1 Evaporação térmica resistiva.....	15
Princípios básicos	15
Descrição detalhada do funcionamento	16
2.2.2 Pulverização catódica (Sputtering).....	16

Princípios básicos	16
Descrição detalhada do funcionamento	17
2.3 <i>Perfilometria</i>	18
Princípios básicos	18
Descrição detalhada do funcionamento	18
2.4 <i>Microscopia de varrimento electrónico</i>	19
Princípios básicos	20
Descrição detalhada do funcionamento	20
2.5 <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	20
Princípios básicos	21
Descrição detalhada do funcionamento	21
2.6 <i>Voltametria Cíclica</i>	22
Princípios básicos	22
Descrição detalhada do funcionamento	23
CAPÍTULO 3	25
RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO	25
3.1 <i>Produção de uma membrana de nanofibras de AC</i>	25
3.1.1 Estudo das condições do processo de electrofiação.....	26
3.1.2 Produção de membranas de AC	29
3.2 <i>Caracterização das fibras produzidas por electrofiação</i>	30
3.2.1 Caracterização morfológica das fibras	30
3.2.2 Análise de FTIR da membrana de nanofibras.....	31
3.3 <i>Análise electroquímica da membrana de nanofibras</i>	32
3.3.1 Estudo do comportamento electroquímico da membrana	32
3.3.2 Estudo da influência da espessura da membrana.....	36
3.3.3 Estudo da influência da velocidade de varrimento do potencial.....	39
3.3.4 Estudo da influência das soluções “combustível”	44
3.4 <i>Caracterização dos filmes finos depositados</i>	48
3.4.1 Caracterização morfológica das fibras revestidas.....	49
3.4.2 Análise electroquímica dos dispositivos em estudo	51
3.5 <i>Desenvolvimento de um protótipo</i>	59

3.6 Caracterização de membranas de origem natural.....	61
3.6.1 Caracterização morfológica das fibras de origem natural	61
3.6.2 Análise de FTIR.....	62
3.6.3 Análise electroquímica	63
CAPÍTULO 4	68
CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	68
REFERÊNCIAS.....	71

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Esquema da estrutura de uma bateria de filme fino [2]	3
Figura 1.2 – Esquema do funcionamento do dispositivo proposto por Kuwahara et al.[11]	5
Figura 1.3 - Em a) encontra-se esquematizado o funcionamento da <i>biobateria</i> proposta pela Sony® e em b)apresenta-se o conjunto de 4 células electroquímicas a alimentar um MP3 [12].....	5
Figura 1.4 – Esquema da estrutura da bateria de papel desenvolvida por Ki Bang Lee [1]..	6
Figura 1.5 – Material compósito ultrafino desenvolvido por Pushparaj et al. para aplicação em baterias flexíveis [6].	7
Figura 1.6 – Em a) encontra-se esquematizada a estrutura do dispositivo desenvolvido em [13] e em b) a fotografia do mesmo antes e depois de selado numa embalagem de alumínio.....	8
Figura 2.1 – Esquema de uma montagem de electrofiação (adaptado de [32]).	12
Figura 2.2 – Em a) é apresentada uma fotografia do sistema de evaporação térmica resistiva utilizado e em b) encontra-se esquematizado o interior da câmara de vácuo (adaptado de [31]).	15
Figura 2.3 – Fotografia do cadinho de tungsténio com um fio de cobre	16
Figura 2.4 – Em a) é apresentada uma fotografia do sistema de <i>sputtering</i> utilizado e em b) encontra-se o esquema do interior da câmara de vácuo (adaptado de [34]).....	17
Figura 2.5 – Fotografia de um perfil da espessura de um filme fino de cobre no Veeco Dektak3.	19
Figura 2.6 – Fotografia de a) célula electroquímica utilizada, b) ligações dos eléctrodos à célula e c) montagem do processo de VC no interior de uma gaiola de Faraday.	23
Figura 3.1 - Apresentação dos diâmetros médios das fibras resultantes dos ensaios realizados a uma distância constante (D1) e a um caudal de a) C1 (ensaios 1 e 10), b) C2 (ensaios 4 e 13) e c) C3 (ensaios 7 e 16) em função da tensão aplicada (V1 e V2). Parâmetros em estudo: tensões V1 e V2 ($V1 < V2$, ambos compreendidos no intervalo de 5-30 kV), os caudais C1, C2 e C3 ($C1 < C2 < C3$, todos pertencentes ao intervalo de	

0,1-1,5 ml/h) e as distâncias D1,D2 e D3 ($D1 < D2 < D3$, compreendidas no intervalo 15-25 cm).	27
Figura 3.2 – Apresentação dos diâmetros médios das fibras resultantes dos ensaios realizados a uma tensão constante ($V2$) e a um caudal de a) C1 (ensaios 10, 11 e 12), b) C2 (ensaios 13, 14 e 15) e c) C3 (ensaios 16, 17 e 18) em função da distância (D1, D2 e D3). Parâmetros em estudo: tensões $V1$ e $V2$ ($V1 < V2$, ambos compreendidos no intervalo de 5-30 kV), os caudais C1, C2 e C3 ($C1 < C2 < C3$, todos pertencentes ao intervalo de 0,1-1,5 ml/h) e as distâncias D1,D2 e D3 ($D1 < D2 < D3$, compreendidas no intervalo 15-25 cm).	27
Figura 3.3 - Fotografias resultantes da observação ao microscópio óptico (ampliação x20) das fibras processadas a diferentes condições: a) tensão de $V1$, caudal de C3 e distância de D3 (ensaio 10) e b) tensão de $V2$, caudal de C1 e distância de D1 (ensaio 7).	28
Figura 3.4 – Fotografia da membrana de acetato de celulose produzida por electrofiação usando um colector rotatório.	29
Figura 3.5 – Imagem de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose produzida por electrofiação.	30
Figura 3.6 – Espectro de infravermelho obtido para as membranas de acetato de celulose.	31
Figura 3.7 – Unidade estrutural de um acetato de celulose com 60% de grupos acetil.....	31
Figura 3.8 - Voltamograma da membrana de nanofibras de AC (com 26,7 μm de espessura) seca e após adição de NaCl. Representação dos 3 primeiros ciclos de cada ensaio a uma velocidade de varrimento de potencial de 40 mV/s.	33
Figura 3.9 – Voltamograma obtido para os eléctrodos de ouro mergulhados numa solução de NaCl a 0,9%. A velocidade de varrimento de potencial foi de 80 mV/s.	34
Figura 3.10 - Espectro de infravermelho obtido para a membrana de acetato de celulose no seu estado virgem (a preto) e após 10 ciclos de voltametria cíclica com adição de uma solução de 0,9% de NaCl (a azul).	36
Figura 3.11 - Voltamogramas para diferentes espessuras de membranas de nanofibras de AC após adição de NaCl. Representação dos segundos ciclos de cada ensaio a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	37

Figura 3.12 – Variação dos valores absolutos da densidade de corrente do pico anódico ($ j_{pa} $) e catódico ($ j_{pc} $) em função da espessura da membrana.	39
Figura 3.13 - Voltamogramas de membranas de nanofibras de AC, de 133,5 μm de espessura, após adição de NaCl. Representação dos segundos ciclos para cada uma das diferentes velocidades de varrimento de potencial: 25, 40, 100 e 150 mV/s.	40
Figura 3.14 – Variação do valor absoluto da densidade de corrente do pico catódico (j_{pc}) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades em que o potencial é varrido (<i>Randles-Secvik plot</i>).	41
Figura 3.15 - Variação do valor absoluto da densidade de corrente do pico anódico (j_{pa}) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varrimento do potencial (<i>Randles-Secvik plot</i>).	42
Figura 3.16 – Voltamograma que apresenta os 9 primeiros ciclos obtidos para uma membrana de AC, de 133,5 μm de espessura, após adição de NaCl. O potencial foi varrido a uma velocidade de 100 mV/s. As setas indicam o sentido do aumento do número de ciclos.	44
Figura 3.17 – Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de etanol. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	45
Figura 3.18 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de água desionizada. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	45
Figura 3.19 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de água da rede. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	46
Figura 3.20 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de uma solução de açúcar a 0,1% (w/v). Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	46
Figura 3.21 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de uma solução de açúcar a 10% (w/v). Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	47

Figura 3.22 - Fotografia de uma estrutura desenvolvida. Uma das faces da membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 26,7 μm de espessura) é revestida com um filme fino de Cobre, e a face oposta com um filme fino de Alumínio.	49
Figura 3.23 - Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por um filme fino de alumínio (1500 Å).	50
Figura 3.24 - Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por um filme fino de cobre (2100 Å).	50
Figura 3.25 - Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por 4 camadas de diferentes filmes finos (num total de 8500 Å).	50
Figura 3.26 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Cu/membrana/Al. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	52
Figura 3.27 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Ag/membrana/Al. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	53
Figura 3.28 – Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Ag/V ₂ O ₅ /membrana/LiAlF ₄ /WO ₃ /GZO. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	54
Figura 3.29 - Fotografia de uma rede metálica ultrafina e flexível, composta essencialmente por Ouro, Níquel e Cobre.	54
Figura 3.30 – Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura NiCo/membrana/Cu. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) em que um dos lados foi revestido por um filme fino de Cu e no outro foi utilizada uma rede fina que combina os metais Ni e Co. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	55
Figura 3.31 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura AuNiCu/membrana/Cu. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) em que um dos lados foi revestido por um filme fino de Cu e	

no outro foi utilizada uma rede fina que combina os metais Au, Ni e Cu. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	56
Figura 3.32 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura CuNiAu/membrana/Cu. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 µm de espessura) em que um dos lados foi revestido por um filme fino de Cu e no outro foi utilizada uma rede fina que combina os metais Au, Ni e Cu. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	56
Figura 3.33 - Voltamograma que representa os 10 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Ag/membrana/Al. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 µm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.	58
Figura 3.34 – Representação da variação da densidade de corrente e da potência (JxV) associada à estrutura Ag/membrana/Al em função da tensão. Esta análise teve em conta apenas os valores resultantes do varrimento do potencial no sentido directo (sentido forward) a 40 mV/s.	58
Figura 3.35 – Fotografia da medição do valor a) de tensão (em mV) e b) de corrente (em mA) resultante de um dispositivo constituído por uma membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 47,6 µm de espessura), sendo uma das faces revestida por um filme fino de Alumínio e a face oposta por um filme fino de Prata.	59
Figura 3.36 - Fotografia da medição do valor a) de tensão (em mV) e b) de corrente (em mA) resultante de um dispositivo constituído por uma membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 47,6 µm de espessura), sendo uma das faces revestida por um filme fino de Alumínio, enquanto que na face oposta é colocada uma rede ultrafina constituída por Au, Ni e Cu.....	60
Figura 3.37 - Fotografia da medição do valor a) de tensão (em mV) e b) de corrente (em mA) resultante de um dispositivo constituído por uma membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 47,6 µm de espessura), sendo uma das faces revestida por um filme fino de Alumínio, enquanto que uma rede ultrafina constituída por Au, Ni e Cu é colocada sobre a pele.....	60
Figura 3.38 – Fotografia dos casulos do bicho-da-seda.	61
Figura 3.39 - Imagem de SEM de uma amostra de fibras a) de origem natural e b) de acetato de celulose produzidas por electrofiação.	62

Figura 3.40 - Espectro de infravermelho obtido para as fibras de seda de um casulo do bicho-da-seda.	62
Figura 3.41 - Voltamograma que representa o comportamento de uma membrana de fibras de origem natur(casulo) no estado virgem e os 3 primeiros ciclos obtidos após adição de NaCl. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s....	63
Figura 3.42 – Comparação dos voltamogramas obtidos para os eléctrodos de ouro mergulhados numa solução de NaCl a 0,9%, e para uma membrana de fibras de seda natural após adição de NaCl. O potencial foi varrido a uma velocidade de 80 mV/s e 100mV/s respectivamente.	64
Figura 3.43 - Voltamogramas de membranas de fibras de origem natural (casulo) após adição de NaCl. Representação dos segundos ciclos para cada uma das diferentes velocidades à qual o potencial foi varrido: 25, 50, 100 mV/s.	65
Figura 3.44 – Variação da densidade de corrente do pico catódico (j_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial (<i>Randles-Secvik plot</i>).	66
Figura 3.45 - Variação da densidade de corrente do pico anódico (j_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento do(Randles-Secvik plot).	66
Figura 3.46 – Comparação do comportamento electroquímico das duas membranas em estudo: fibras de seda de origem natural (1 mm) e nanofibras de acetato de celulose (133,5 μ m) produzidas por electrofiação. O potencial foi varrido a uma velocidade de 100 mV/s.	67

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Parâmetros utilizados no processo <i>de sputtering</i> de rf-magnetron.....	17
Tabela 3.1 – Diagrama dos 18 ensaios realizados para o estudo da influência dos parâmetros no processo de electrofiação	26
Tabela 3.2 – Espessura média das membranas produzidas por electrofiação em função do tempo de deposição.....	29
Tabela 3.3 – Diagrama dos ensaios efectuados para o estudo electroquímico da influência da espessura da membrana. Estes ensaios consistiram na conjugação de membranas com diferentes tempos de deposição durante o processo de electrofiação.	37
Tabela 3.4 – Valores de densidade de corrente e tensão obtidos para as membranas com diferentes espessuras. Estão representados os valores para as densidades de corrente correspondentes aos picos catódico e anódico (j_{pc} e j_{pa} respectivamente), os valores de tensão correspondentes a esses picos (V_{pc} e V_{pa}), assim como o valor da tensão em circuito aberto, V_{oc} , e da densidade de corrente curto-circuito, J_{sc}	38
Tabela 3.5 - Valores de densidade de corrente e tensão obtidos para diferentes velocidades de varrimento do potencial aplicado (V). Estão representados os valores para as densidades de corrente correspondentes aos picos catódico e anódico (j_{pc} e j_{pa} respectivamente), os valores de tensão correspondentes a esses picos (E_{pc} e E_{pa}), assim como o valor da tensão em circuito aberto, V_{oc} , e da densidade de corrente curto-circuito, J_{sc}	40
Tabela 3.6 – Variação da distância de separação dos picos ($ E_{pc} - E_{pa} $) e do rácio das densidades de corrente dos mesmos (j_{pc}/j_{pa}) em função da velocidade de varrimento do potencial.....	43
Tabela 3.7 – Resumo dos valores de J_{sc} referentes à utilização de diferentes soluções “combustível” e a sua variação com a velocidade de varrimento do potencial.....	47
Tabela 3.8 – Valores da densidade de corrente curto-circuito, J_{sc} e da tensão em circuito aberto, V_{oc} , para as diferentes estruturas estudadas.	57

Objectivos

Este trabalho visa a **Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de electrofiação**, tendo como principais objectivos:

- a) Produção de membranas de acetato de celulose pela técnica de electrofiação;
- b) Caracterização morfológica e electroquímica das membranas;
- c) Deposição e caracterização de filmes finos para formação dos eléctrodos;
- d) Demonstração da aplicação dos dispositivos desenvolvidos.

O trabalho descrito neste documento foi efectuado, com o apoio do grupo de Materiais Poliméricos e Mesomorfos e do grupo de Materiais para a Electrónica e Optoelectrónica, no Centro de Investigação de Materiais e Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação (CENIMAT/I3N) e no Departamento de Ciência dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Os capítulos que se seguem demonstram o trabalho efectuado no âmbito deste projecto. No capítulo 1, faz-se a descrição do estado da arte na área das baterias biotecnológicas, evidenciando-se as necessidades actualmente sentidas nesta área. Seguem-se os capítulos 2 e 3, que descrevem as técnicas experimentais utilizadas e os resultados obtidos. Por último, no capítulo 4, são apresentadas as principais conclusões resultantes deste trabalho.

Capítulo 1

Este primeiro capítulo apresenta uma revisão contextualizada do desenvolvimento de dispositivos geradores de energia - baterias e células de combustível. Estruturas mais flexíveis e de reduzidas dimensões são necessárias de modo a facilitar a integração destes dispositivos em microsistemas.

Introdução

Na tentativa de criar sistemas tecnológicos autónomos, auto-suficientes e menos dispendiosos, o actual interesse por MEMS (*micro-electro-mechanical systems*) e bioMEMS tem vindo a crescer sucessivamente. Com a integração dos MEMS em circuitos electrónicos, a necessidade de desenvolver sistemas de alimentação eléctrica em microsistemas tornou-se um grande desafio a ser ultrapassado [1].

A evolução na miniaturização dos dispositivos tem possibilitado um decréscimo dos requisitos eléctricos dos mesmos. Tal facto permite que sejam alimentados com fontes de alimentação de menor potência, abrindo um campo de aplicabilidade para as baterias de filme fino. Estas têm como principal vantagem a de poderem ser produzidas por processos similares aos dispositivos electrónicos, possibilitando a sua integração no próprio dispositivo [2,3].

Por outro lado, também a necessidade de criar dispositivos electroquímicos capazes de gerar energia eléctrica a partir de substâncias presentes no meio ambiente, tem vindo a despertar o interesse da comunidade científica. Com o objectivo de transformar a energia presente nas actividades diárias em energia eléctrica, muitas soluções têm vindo a ser encontradas, de modo a satisfazer as necessidades relativas à miniaturização e flexibilidade de dispositivos portáteis [4].

1.1 Contextualização

1.1.1 Miniaturização e Flexibilidade dos Dispositivos

A preocupação ambiental no desenvolvimento de sistemas de conversão de energia é sentida cada vez mais na actual sociedade. Torna-se, portanto, essencial a criação de dispositivos de baixo custo e mais ecológicos para fazer face a estas necessidades [2].

Um filme fino é definido pela sua reduzida dimensão, cuja espessura não ultrapassa a dezena dos micrómetros. A aplicação de materiais na forma de filme fino permite uma miniaturização do dispositivo final, reduzindo a quantidade de material utilizado, a energia consumida durante o processo de fabrico e, consequentemente, a redução dos custos de produção [5].

O desempenho dos dispositivos é dependente das propriedades dos materiais que são utilizados. Os nanomateriais, na forma de filme fino, possuem propriedades eléctricas e ópticas interessantes sendo largamente aplicados na área da microelectrónica [2].

A produção de dispositivos electroquímicos mais pequenos mas, simultaneamente, com boa capacidade de produção de energia eléctrica é uma das metas de investigação nesta área. Em consequência, a aplicação de materiais na forma de filmes finos, nos eléctrodos de dispositivos geradores de energia, foi adquirindo uma relevância cada vez maior. As baterias de filme fino são essencialmente constituídas pela deposição, num substrato, de sucessivos filmes finos (Figura 1.1).

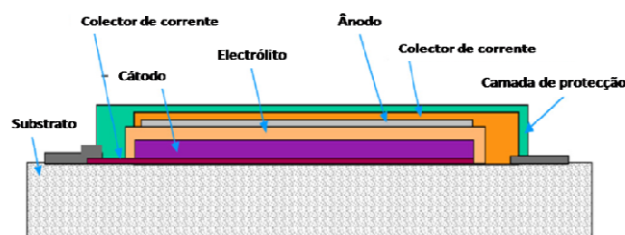


Figura 1.1 - Esquema da estrutura de uma bateria de filme fino [2]

A concepção de dispositivos electroquímicos de filme fino tem outras vantagens, para além da produção de dispositivos auto-alimentados, estes podem ainda ser flexíveis, quando produzidos sobre um substrato que o permita. Tal facto abre um novo campo de aplicabilidade aos dispositivos electrónicos flexíveis e descartáveis [6].

1.1.2 A evolução das Biobaterias

O interesse por dispositivos geradores de energia que utilizem compostos presentes no corpo humano não é recente. Muitos são os estudos efectuados, com o intuito de desenvolver células de combustível que possam utilizar a glucose ou outros compostos provenientes do metabolismo humano, para gerar energia eléctrica suficiente para alimentar determinados implantes médicos [7, 8]. De um modo geral, as células de combustível são semelhantes a baterias, na medida em que estas produzem corrente directamente a partir de processos electroquímicos sem a combustão directa de um combustível. No entanto, ao contrário das baterias que requerem o armazenamento de uma quantidade de energia, as células de combustível conseguem operar indefinidamente desde que a sua fonte de combustível esteja disponível [9].

As células de combustível que utilizam enzimas como eléctrodos (denominadas por *biofuel cells*) são normalmente utilizadas em condições de temperatura e pH restritos, para não provocar a sua desnaturação. O maior desafio destes dispositivos é a sua aplicação na alimentação prolongada ou até mesmo permanente de aparelhos como pacemakers e biossensores de diagnóstico médico, utilizando o sangue como fonte de glucose [10].

Estudos realizados por Kuwahara et al. [11], sugerem o uso de biocatalisadores na oxidação directa da glucose, como ânodo para uma célula de combustível. Neste trabalho foi utilizada a glucose oxidase (GOx) como biocatalisador imobilizado num copolímero condutor. O copolímero derivado do politiofeno foi sintetizado na forma de filme fino por polimerização electroquímica. A imobilização dos biocatalisadores dá-se por ligação covalente destes com os grupos funcionais dos polímeros. O ânodo construído foi testado, num ensaio electroquímico, usando o ρ -benzoquinona (BQ) como mediador e a platina como cátodo. Para a célula testada, ilustrada na Figura 1.2, foi obtida uma potência máxima de 42 mW.cm^{-2} , para concentrações de mediador e glucose de 100 mM [11].

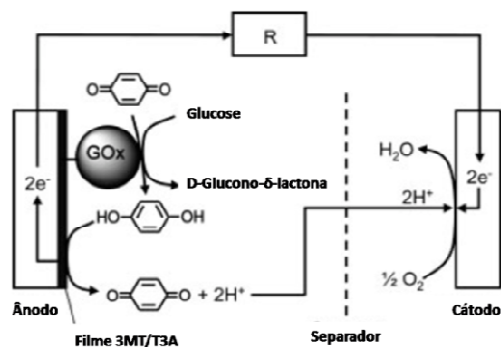


Figura 1.2 – Esquema do funcionamento do dispositivo proposto por Kuwahara et al.[11]

A partir do mesmo conceito, em 2007, a Sony® desenvolveu biobaterias capazes de gerar energia eléctrica a partir do açúcar, utilizando enzimas imobilizadas como catalisadores. Este dispositivo, cujo esquema de funcionamento se ilustra na Figura 1.3, possui um ânodo, composto por enzimas capazes de digerir açúcares, e um mediador, responsável pelo transporte de electrões. O cátodo é constituído por enzimas redutoras de oxigénio e pelo mesmo material mediador. Como separador é usado uma folha de papel celofane.

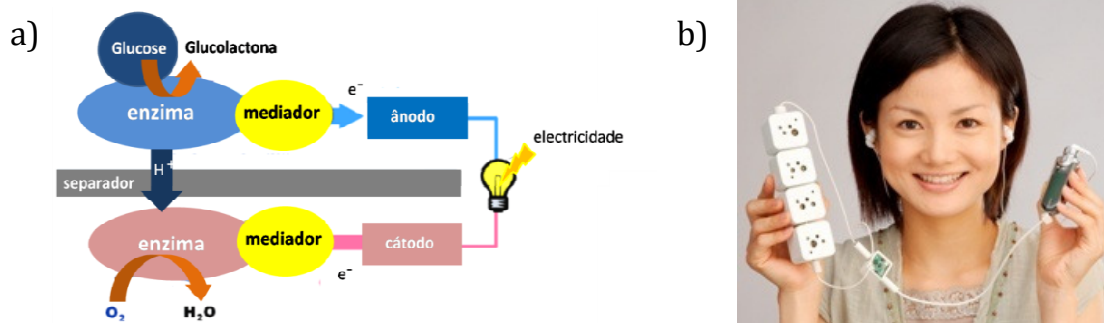


Figura 1.3 - Em a) encontra-se esquematizado o funcionamento da *biobateria* proposta pela Sony® e em b)apresenta-se o conjunto de 4 células electroquímicas a alimentar um MP3 [12].

São utilizados dois polímeros de cargas opostas, de modo a que as suas interacções electrostáticas sejam responsáveis pela fixação dos diferentes enzimas, sem afectar a sua actividade.

Este dispositivo apresenta uma potência máxima de 1.5 mW.cm^{-2} ($0.3V$ e 5 mA.cm^{-2} – após 1 minuto de injeção da solução de glucose) e uma tensão de circuito aberto (V_{oc}) de 0.8 V . Um conjunto de quatro células é capaz de alimentar um dispositivo MP3 (gerando cerca de 50 mW [12]).

No entanto, a estabilidade limitada e a compatibilidade desconhecida da maioria dos biocatalisadores, leva à utilização de metais nobres como eléctrodos (catalisadores abióticos ou não biológicos).

A opção de utilizar eléctrodos abióticos surge como uma alternativa mais favorável e aconselhável na aplicação em implantes médicos, como por exemplo a platina e o carbono activado. Estes catalisadores exibem, geralmente, menores velocidades reaccionais que os enzimáticos, mas a sua maior estabilidade torna-os preferíveis quando se pretendem aplicações prolongadas [7].

Um sistema de alimentação para um biossensor de diagnóstico, descartável, na área da saúde, foi desenvolvido por Ki Bang Lee [1]. Utilizando uma tecnologia pouco dispendiosa, foi possível produzir uma bateria em papel, activada pela presença de urina. A urina é composta maioritariamente por água, resíduos metabólicos (como a ureia e o ácido úrico), sais (como o cloreto de sódio) e outros compostos orgânicos. A maioria destes compostos pode ser utilizada para diagnóstico de determinadas doenças. A bateria de papel desenvolvida é composta por uma camada de cobre, papel de filtro dopado com cloreto de cobre e uma camada de magnésio. Posteriormente, foi adicionada a ambas as faces uma camada de plástico e a montagem foi laminada a 120°C. O Mg e o CuCl funcionam como ânodo e cátodo, respectivamente, e a camada de Cu actua simplesmente como colectador de corrente (Figura 1.4).

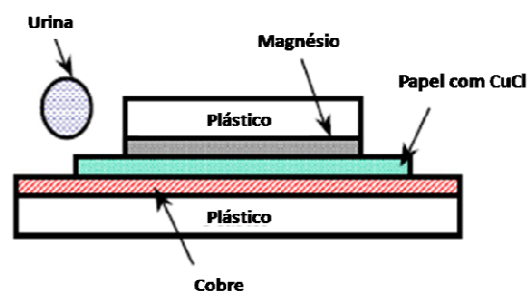


Figura 1.4 – Esquema da estrutura da bateria de papel desenvolvida por Ki Bang Lee [1].

Ao adicionar um pouco de urina, os seus compostos dissolvem-se e reagem produzindo energia eléctrica. Para este estudo experimental, a bateria apresenta uma tensão de 1,47 V e uma potência máxima de 105 mW, utilizando uma resistência de 1k Ω [1].

Em 2007, Pushparaj [6] e a sua equipa de investigadores desenvolveram dispositivos flexíveis em papel, para armazenamento de energia. Este estudo baseou-se no desenvolvimento de um nanocompósito, com cerca de 10 μm de espessura, que integra eléctrodo e separador numa única estrutura (Figura 1.5). A combinação de celulose como separador, e nanotubos de carbono (CNTs) como cátodo, proporciona a flexibilidade e porosidade necessárias aos dispositivos. Ao longo deste estudo, é sugerido o desenvolvimento de uma biobateria, que tira partido dos electrólitos naturais encontrados nos biofluidos, como a transpiração, sangue ou urina, para activar o dispositivo. Como colectores de corrente, Au e Ti são depositados na forma de filme fino. A utilização do suor como electrólito, por exemplo, permite obter uma tensão de operação de 2.4V e uma capacidade de 12F/g.



Figura 1.5 – Material compósito ultrafino desenvolvido por Pushparaj et al. para aplicação em baterias flexíveis [6].

Uma outra alternativa, apresentada por este grupo de investigadores, é a utilização de um líquido iónico (RTIL – *Room Temperature Ionic Liquid*) como electrólito, devido à sua natureza iónica. A celulose é dissolvida no RTIL e posteriormente, é vertida sobre os CNTs. Após solidificação, o nanocompósito formado é imerso em etanol, de forma a extrair o excesso de RTIL. Este artigo sugere a aplicação destes dispositivos quer em condensadores (combinação de dois nanocompósitos), quer em baterias (com a incorporação de um filme de lítio). Para um condensador, foi obtida uma potência de 1.5 kW.kg⁻¹ e uma tensão de operação de 2.3 V [6].

Recentemente, em 2009, um grupo de cientistas da Universidade de Uppsala, apresentou uma bateria flexível de base celulósica, que pretende alimentar dispositivos médicos de baixo consumo, na presença de uma solução salina. Neste estudo, foi desenvolvido um compósito, que consiste numa matriz de fibras

celulósicas revestida por uma camada de polipirrol (um polímero condutor), que funciona como eléctrodo. De acordo com a Figura 1.6, uma folha de papel é utilizada como separador e impregnada com uma solução de NaCl, de 2M. Este separador encontra-se entre os dois nanocompósitos desenvolvidos como eléctrodos. Como contactos utilizaram-se duas folhas de platina. Este grupo de investigadores continua o estudo no sentido de otimizar este dispositivo [13].

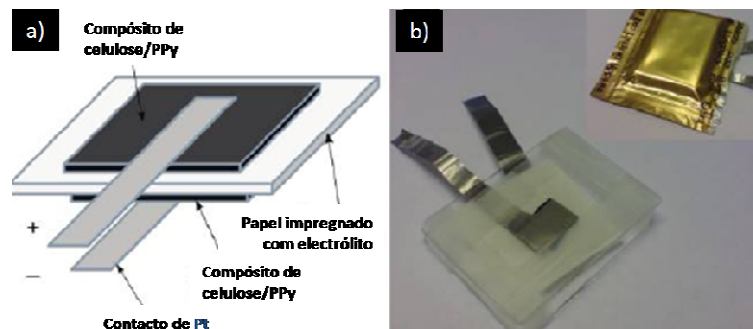


Figura 1.6 – Em a) encontra-se esquematizada a estrutura do dispositivo desenvolvido em [13] e em b) a fotografia do mesmo antes e depois de selado numa embalagem de alumínio.

1.1.3 O desenvolvimento de novos separadores

Nos últimos anos, muitos são os avanços verificados no âmbito da tecnologia de novas baterias. No sentido de melhorar estes sistemas electroquímicos, desenvolveram-se estudos de modo a criar tipos de separadores mais funcionais. Um separador consiste numa membrana, localizada entre o ânodo e o cátodo, que previne o contacto eléctrico entre eles (curto-circuito)[14]. Para possuir uma condutividade mais elevada, o separador deverá ser bastante permeável aos iões. Desta forma, uma membrana porosa, homogénea e com elevada estabilidade electroquímica, é um forte candidato a separador numa bateria ou célula de combustível [15,16].

Assim sendo, é de todo o interesse encontrar soluções mais eficientes para o uso de separadores. Uma alternativa, mais económica, é a produção de separadores baseados na técnica de electrofiação. As fibras produzidas por esta técnica são tipicamente denominadas por *nonwovens*. Ao contrário dos separadores comuns, os *nonwovens* apresentam uma grande porosidade e, conseqüentemente, uma elevada permeabilidade, permitindo aumentar a capacidade de uma bateria [17,18].

Choi et al. [17] realizaram estudos sobre a utilização de nanofibras de PVDF - poli (difluoreto de vinilideno) - produzidas por electrofiação, como material capaz de reter o electrólito ou separador de uma bateria. O PVDF é um polímero, muito estudado para aplicações em baterias recarregáveis, uma vez que apresenta uma boa estabilidade térmica e electroquímica, comparativamente a outros géis poliméricos. Também Lee et al. [16] desenvolveram estudos sobre o desempenho de novas membranas microporosas, produzidas por electrofiação, para aplicação em baterias de iões de lítio. Estas membranas constituídas por géis poliméricos são impregnadas posteriormente com o electrólito. A partir de então foi crescente o estudo sobre matrizes de nanofibras poliméricas de troca iónica para utilização em separadores de baterias.

As membranas de troca iónica são normalmente derivadas de materiais poliméricos e possuem elevada porosidade. O transporte dos iões, através das membranas, é caracterizado pela existência de interações fortes entre as espécies permeáveis e a estrutura molecular do polímero. Esta interacção deve-se, sobretudo, à existência de grupos propícios à troca iónica na estrutura polimérica, o que permite a permeabilidade ou migração dos iões de acordo com a sua carga específica [14].

De acordo com a patente US2009/0026662 A1, um grupo de cientistas desenvolveu um electrólito, a partir de uma matriz polimérica híbrida (de dois ou mais polímeros), visando uma aplicação em baterias secundárias de lítio. Este estudo referencia a injeção de um electrólito numa matriz de nanofibras produzida por electrofiação. O electrólito consiste na dissolução de um polímero numa solução orgânica e na sua aditivação com sais de lítio. Deste tipo de estrutura porosa advém uma boa adesão dos eléctrodos e uma elevada área superficial de contacto. Por último, os eléctrodos (placas metálicas) são inseridos através de processos como a laminação [19].

Seguindo o mesmo conceito, estudos similares foram efectuados para desenvolver eléctrodos para as células de combustível. No documento WO2008/084393/20080717, foi desenvolvido um ânodo (e/ou um cátodo) a partir de uma matriz de fibras produzida por electrofiação, para uma célula de combustível. Esta matriz é revestida por um material condutor, podendo envolver variados processos de revestimento [20].

1.2 Inovação e aplicabilidade do estudo efectuado

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, apresentando-se insolúvel à maioria dos solventes orgânicos. A existência de grupos hidróxilo, na sua estrutura, permite a obtenção de diferentes derivados celulósicos, devido à sua elevada reactividade química [21]. É de longa data o interesse da indústria farmacêutica na celulose e em alguns dos seus ésteres, como o acetato de celulose, para aplicação em sistemas de libertação controlada de fármacos [22].

Assim sendo, a biocompatibilidade do acetato de celulose e a sua fraca solubilidade na maioria dos solventes aquosos, tornaram-no na escolha indicada para constituir a matriz de nanofibras poliméricas pretendida para o presente trabalho.

A matriz de nanofibras, produzida pela técnica de electrofiação a partir de uma solução de acetato de celulose, para além de suporte físico (substrato), é utilizada como separador e meio para conduzir os iões, sendo os eléctrodos depositados sob a forma de filme fino em ambas as faces da membrana.

A elevada flexibilidade adquirida pelo dispositivo, a pequena espessura obtida ($< 150 \mu\text{m}$) e a biocompatibilidade proporcionada pela escolha dos materiais, permitiu o desenvolvimento de um dispositivo inovador e bastante versátil. A possibilidade de utilizar biofluidos como a transpiração e o sangue, na produção de energia eléctrica, através de biobaterias, constituiu o grande enfoque deste trabalho.

Do que foi apresentado anteriormente constata-se que não existe nenhum trabalho igual já publicado, tratando-se, portanto, de um trabalho inovador, originando a submissão de uma patente e a preparação de dois artigos. Para além disso, verifica-se um crescente interesse da comunidade científica nesta área atendendo ao facto de que os trabalhos mais similares são recentes.

Capítulo 2

Neste capítulo descrevem-se, sumariamente, os materiais, os métodos experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas.

Métodos experimentais

Ao longo deste estudo foram utilizadas diferentes técnicas experimentais. Para a produção da matriz polimérica de nanofibras foi utilizada a técnica de electrofiação. Esta matriz consiste numa membrana porosa que constitui a componente base de todos os dispositivos desenvolvidos. Para a formação dos eléctrodos (ânodo e cátodo) recorreu-se a técnicas de deposição de filmes finos, de modo a manter a flexibilidade desejada do dispositivo. De entre estas técnicas, destacam-se a Evaporação Térmica Resistiva e a Pulverização Catódica. Nesta secção são também descritas as técnicas de caracterização morfológica e electroquímica que foram utilizadas ao longo do trabalho.

2.1 Electrofiação

Actualmente, a técnica de electrofiação é um dos métodos de produção de nanofibras mais comum e utilizado. Esta técnica é simples, não necessita de equipamento sofisticado, e é bastante fácil de utilizar. Para além disso, é possível produzir fibras com diâmetro controlado, desde nanómetros a micrómetros. As nano/microfibras possuem elevada área superficial, pelo que as suas aplicações cobrem diversas áreas, surgindo como resposta às necessidades tecnológicas mais recentes [23, 24]. Embora existam outros métodos de produção de nanofibras, tais como a separação de fases e a auto-assemblagem, a electrofiação é uma técnica muito mais vantajosa em termos de reprodutibilidade, versatilidade, uniformidade e flexibilidade [25]. Com esta técnica é possível produzir nanofibras contínuas a partir de uma vasta gama de

materiais, como por exemplo polímeros, compósitos, semicondutores e cerâmicos [25, 26, 27].

A electrofiação torna-se, por isso, na técnica mais viável para a produção de nanofibras e nanofios visando sistemas nanoestruturados para aplicações nanotecnológicas, como é o caso da libertação controlada de fármacos, engenharia de tecidos e até mesmo na microelectrónica [28, 29].

Princípios básicos

Na produção da nano/microfibras, as propriedades da solução são fundamentais, quer para o processo de electrofiação, quer para a morfologia das fibras resultantes. No entanto, a escolha desta deve ser realizada com base nas propriedades requeridas para as fibras [30]. Assim, devem ser conhecidas algumas das propriedades físicas do polímero (solubilidade, peso molecular e densidade), bem como algumas características da solução polimérica em estudo (viscosidade e condutividade eléctrica)[31].

Outros parâmetros, ligados directamente ao processo de electrofiação, necessitam, igualmente, de um estudo prévio para que seja possível a reprodutibilidade das características das fibras. O caudal da solução, a distância entre a agulha e o colector, e a tensão aplicada são parâmetros que influenciam fortemente a morfologia das fibras. Factores ambientais, tais como a temperatura e a humidade devem, igualmente ser controlados, pois podem afectar a qualidade dessas fibras.

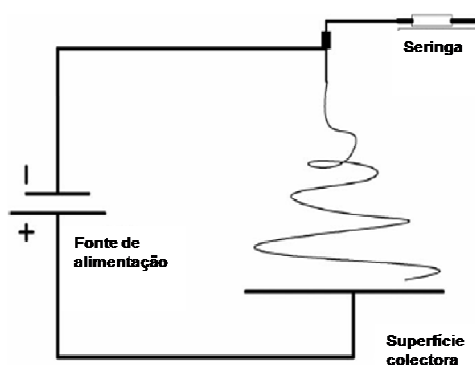


Figura 2.1 – Esquema de uma montagem de electrofiação (adaptado de [32]).

Descrição detalhada do funcionamento

Para a prossecução dos objectivos deste trabalho, foram produzidas membranas de nanofibras, de acetato de celulose, por electrofiação. Esta membrana constituirá o separador e o meio condutor de iões nos dispositivos desenvolvidos ao longo deste estudo. A montagem do processo de electrofiação é bastante simples, como se pode verificar pelo esquema apresentado na Figura 2.1.

Uma solução de 15-21% (p/p) de acetato de celulose ($M_w \sim 61,000$ – 40% em grupos acetil - distribuído por Fluka) em acetona/etanol (0-30% em etanol) foi introduzida numa seringa de 5 ml e colocada na montagem de electrofiação. Foi seleccionado um caudal que variou entre os 0,1 e os 1,5 ml.h⁻¹. O caudal aplicado é proporcional à velocidade a que o êmbolo da seringa é empurrado, forçando a saída da solução polimérica e a formação de uma gota na ponta da agulha. Posteriormente, foi aplicada uma tensão, entre os 5 e os 30 kV na ponta da agulha de modo a carregar as partículas poliméricas. Deste modo, é gerado um campo eléctrico entre a ponta da agulha e o colector rotatório (ligado à terra), que se encontra entre 10 e 25 cm de distância. A partir de uma determinada tensão aplicada, as forças electrostáticas repulsivas que actuam sobre a superfície da gota superam a tensão superficial da solução formando-se um jacto. O jacto, carregado electricamente, é acelerado para a superfície com menor potencial isto é, em direcção ao colector. O solvente é evaporado ao longo do trajecto, ficando uma matriz de nanofibras poliméricas depositada no colector. A duração do processo depende da espessura da membrana pretendida.

A distância entre a agulha e o colector, o caudal e a tensão aplicada são parâmetros inerentes a este processo, que influenciam fortemente a morfologia das fibras, nomeadamente o diâmetro destas. Estudos prévios devem ser realizados de modo a seleccionar as melhores condições para a produção de uma membrana com o mínimo de defeitos possíveis e com a morfologia pretendida.

2.2 Deposição de filmes finos

Os filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor.

As propriedades de um material na forma de filme, são ligeiramente diferentes das propriedades do mesmo material na forma maciça, devido à influência da superfície e à relação superfície/volume, que é muito superior na forma de filme fino [33].

A escolha da melhor técnica de deposição de filmes finos deve ter em conta o material a depositar e também o tipo de propriedades que se pretende obter. Das técnicas mais utilizadas para a deposição de filmes finos destacam-se: a evaporação térmica resistiva e a pulverização catódica (ou *sputtering*). Na deposição física a partir da fase vapor, as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de iões (*sputtering*), deslocando-se até ao substrato onde se condensam na forma de um filme [34].

Geralmente, na evaporação térmica são utilizados materiais com ponto de fusão baixo (abaixo do ponto de fusão do cadinho) e ligas em que os materiais que a compõem não apresentem grandes diferenças na temperatura de evaporação. A pulverização catódica é indicada para a maioria dos materiais, preferencialmente para os que têm ponto de fusão elevado (a natureza da deposição não envolve evaporação do material mas sim o transporte de átomos para um substrato) e também para ligas complexas, compostas por vários materiais, ou ainda quando se pretende obter filmes finos de elevada pureza [33, 35].

Neste trabalho, os filmes finos depositados sobre as faces da membrana formam os eléctrodos (ânodo e cátodo) do dispositivo. A principal vantagem da deposição de filmes finos consiste no bom revestimento das fibras, permitindo manter activa uma maior área superficial. Para além da vantagem do aumento da área catalítica, os eléctrodos formados, sob a forma de filmes finos, mantêm a flexibilidade do dispositivo, facilitando a redução de espessura do mesmo, e tornando-o mais versátil nas suas aplicações.

2.2.1 Evaporação térmica resistiva

Esta técnica foi utilizada para depositar metais e óxidos metálicos sobre as faces da membrana polimérica. Diferentes combinações foram testadas de modo a otimizar os eléctrodos.

Princípios básicos

O sistema é constituído por uma câmara de vácuo, onde está um cadinho e um porta substratos colocado em posição frontal ao cadinho - ver fotografia do sistema e esquema do interior da câmara de vácuo na Figura 2.2. O sistema é mantido em vácuo secundário (inferior a 1×10^{-5} mbar) durante o processo de deposição dos filmes finos. O material a evaporar é colocado no cadinho, no qual se faz passar uma corrente eléctrica que induz a fusão do material, por efeito de Joule. Quando o material atinge o ponto de ebulição é evaporado e, dependendo do livre percurso médio, atinge a superfície do substrato, onde condensa formando um filme fino no estado sólido.

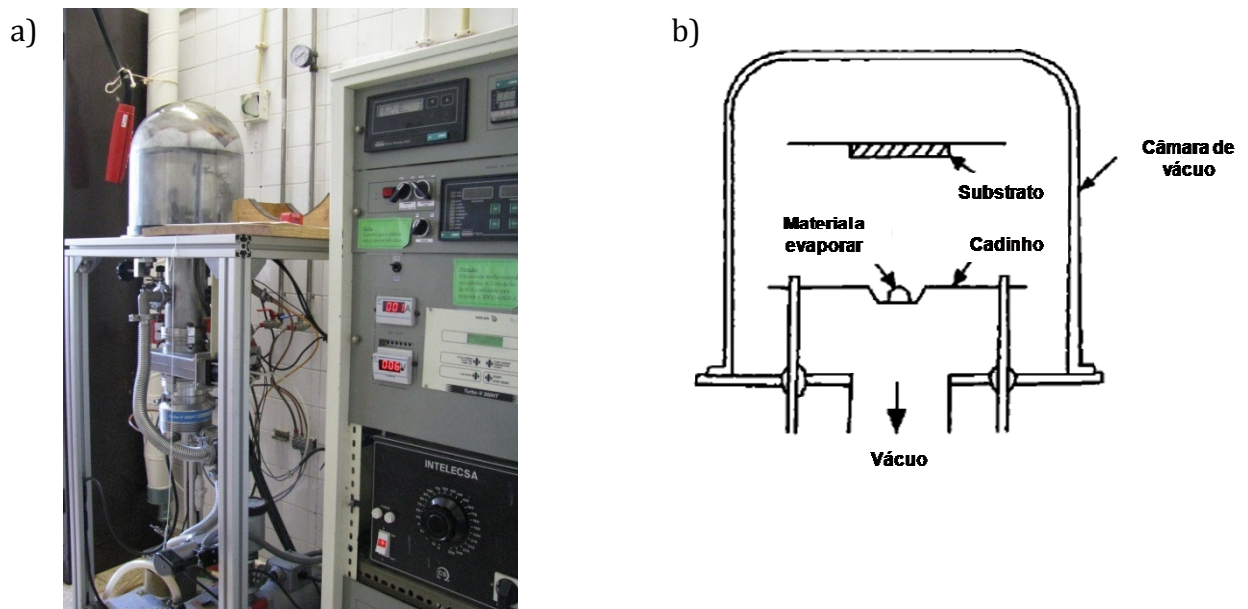


Figura 2.2 – Em a) é apresentada uma fotografia do sistema de evaporação térmica resistiva utilizado e em b) encontra-se esquematizado o interior da câmara de vácuo (adaptado de [31]).

Descrição detalhada do funcionamento

Para a deposição dos eléctrodos nas membranas, estas foram colocadas no porta-substratos, que dista cerca de 30 cm de um cadinho de tungsténio onde se colocou um pedaço de fio de cobre de, aproximadamente, 2 cm (Figura 2.3). O processo de evaporação teve uma duração entre 1 e 15 minutos. A espessura do filme obtido varia entre 500 Å e 500 nm. Posteriormente, na face oposta da membrana, repete-se o procedimento para a deposição de um filme fino de alumínio. Este procedimento é repetido para a deposição de óxidos metálicos (ex: V_2O_5 e WO_3) e outros metais (ex: Ag) de modo a estudar diferentes estruturas para o dispositivo a desenvolver.



Figura 2.3 – Fotografia do cadinho de tungsténio com um fio de cobre

2.2.2 Pulverização catódica (*Sputtering*)

Esta técnica foi utilizada para depositar TCOs (*Transparent Conductive Oxide*). Estes materiais, para além de serem condutores, são transparentes, o que permitirá uma aplicação mais abrangente na área da microelectrónica, não visando exclusivamente as aplicações biotecnológicas.

Princípios básicos

Conforme está esquematizado na Figura 2.4, o alvo a depositar e o substrato contendo as amostras em estudo são colocados, dentro da câmara de vácuo, em posição frontal e a uma distância entre 5 a 15 cm. Dentro da câmara, que se encontra em vácuo (da

ordem de 7×10^{-6} mbar), introduz-se um gás de processo (inerte), sendo o mais usual o árgon. Aplica-se um sinal eléctrico, na maioria dos casos pulsado (*sputtering* de radiofrequência assistida por magnetrão), capaz de ionizar o gás introduzido na câmara. O princípio físico deste processo baseia-se no bombardeamento de partículas ionizadas (de alta energia) sobre o alvo, removendo o material à sua superfície que, por acção de um campo eléctrico, se vai depositar no substrato.

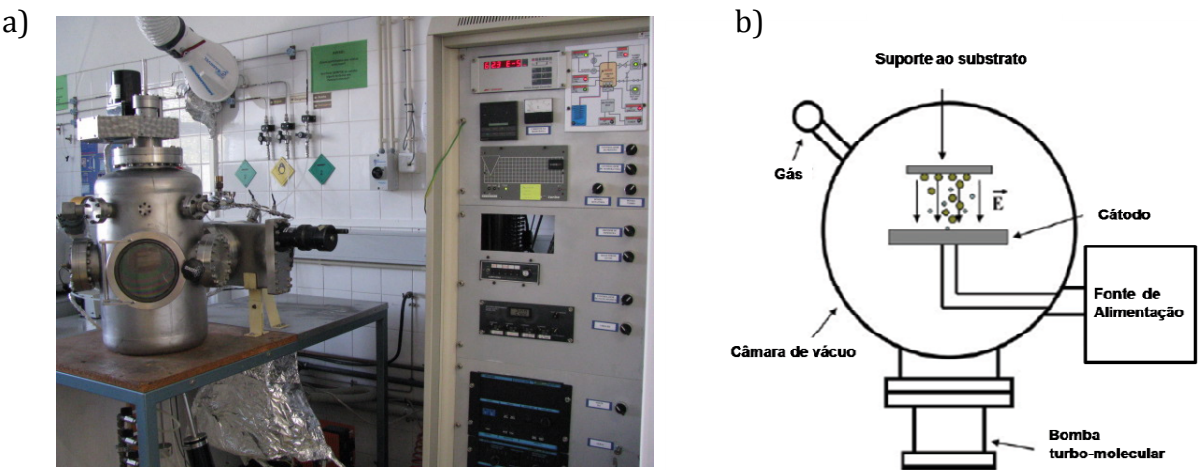


Figura 2.4 – Em a) é apresentada uma fotografia do sistema de *sputtering* utilizado e em b) encontra-se o esquema do interior da câmara de vácuo (adaptado de [34]).

Descrição detalhada do funcionamento

Na produção dos filmes de GZO (óxido de zinco dopado com gálio) foi utilizado um alvo de $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ num sistema de *sputtering* de rf-magnetrão.

Tabela 2.1 - Parâmetros utilizados no processo de *sputtering* de rf-magnetrão.

Parâmetros	Gama de valores
Pressão inicial	$< 7 \times 10^{-6}$ mbar
Pressão de inserção de O2	2×10^{-5} a 3×10^{-5} mbar
Pressão de inserção de O2+Ar	1×10^{-3} a $1,5 \times 10^{-3}$ mbar
Pressão de deposição	1×10^{-3} a $1,5 \times 10^{-3}$ mbar
Caudal de Árgon	18 a 25 sccm
Caudal de Oxigénio	0,5 a 1 sccm
Potência incidente	150-300 W

A deposição foi realizada à temperatura ambiente utilizando os parâmetros referidos na Tabela 2.1. De notar que neste processo foi introduzido também oxigénio, para além do árgon. O oxigénio neste caso é um gás reactivo que vai promover a incorporação de oxigénio nos filmes, contribuindo para uma melhoria das propriedades ópticas destes. Os filmes obtidos apresentavam espessuras entre 50 e 500 nm. O processo de deposição tem, em média, a duração de 1 hora, ocorrendo em 4 etapas de modo a evitar o aquecimento e consequente degradação do substrato.

2.3 Perfilometria

As espessuras de todos os filmes finos, depositados pelas técnicas descritas, foram determinadas recorrendo ao uso de um perfilómetro (*Veeco Dektak3*). Para cada deposição, anteriormente efectuada, e a acompanhar o substrato polimérico, um substrato de vidro foi adicionado ao porta-substratos. Este último, por apresentar uma superfície regular, torna-se preferível para este tipo de medição.

Princípios básicos

O perfilómetro é um equipamento que permite obter informações sobre a espessura e a rugosidade de um filme fino depositado sobre um substrato de superfície plana. Uma agulha com ponta de diamante percorre, suavemente, numa linha horizontal, a superfície do substrato e do filme nele depositado, traçando um perfil de acordo com as suas deflexões verticais [36].

Descrição detalhada do funcionamento

Um substrato de vidro que contém o filme fino depositado é colocado no prato deslizante do equipamento. Ajusta-se a posição da amostra e os parâmetros da medição (distância a percorrer pela agulha, velocidade e tempo de medição). Com a ajuda das ferramentas disponíveis no software para a análise de dados (por exemplo, nivelção do perfil obtido), é possível detectar o degrau existente entre o filme e o substrato, o que corresponderá à espessura de filme depositado.

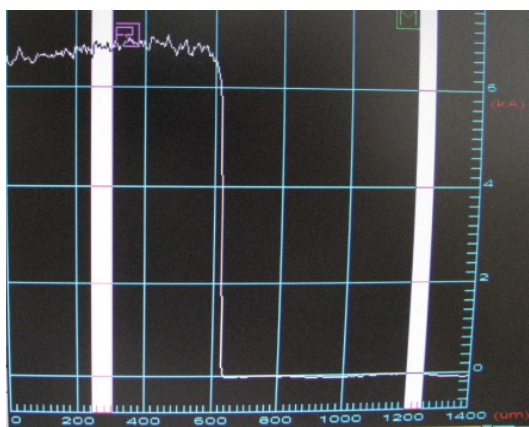


Figura 2.5 – Fotografia de um perfil da espessura de um filme fino de cobre no Veeco Dektak3.

Na Figura 2.5, é apresentada uma fotografia de um perfil obtido para um filme fino de cobre. Com o auxílio dos cursores R e M (barras verticais brancas que surgem na Figura 2.5), torna-se possível determinar a espessura de um filme através da medição do degrau resultante entre o filme e o substrato de vidro. No exemplo da Figura 2.5, a espessura é de, aproximadamente, 6500 Å.

Ao longo deste trabalho, as espessuras de todos os filmes finos depositadas foram determinadas por este método. Para verificar e confirmar a uniformidade da deposição realizada, diversas medições foram efectuadas, em diferentes zonas do filme, fazendo-se uma média final para cada amostra.

2.4 Microscopia de varrimento electrónico

A microscopia de varrimento electrónica (SEM-*Scanning Electronic Microscopy*) é uma técnica poderosa para analisar a morfologia superficial das amostras em estudo. Através desta análise é possível verificar os diâmetros e a uniformidade das fibras.

No âmbito deste trabalho, foram realizadas análises de SEM em diferentes equipamentos: no modelo *Zeiss DSM-962* (do CENIMAT/I3N), no modelo *S-4100* e no *SU-70* da *Hitachi* (da Universidade de Aveiro).

Princípios básicos

Na microscopia electrónica de varrimento, um feixe de electrões é emitido devido ao aquecimento de um filamento de tungsténio. Este feixe é projectado contra a amostra. Quando este feixe de electrões interactua com a superfície da amostra a analisar, são emitidos, entre outros, electrões secundários que são colectados por detectores específicos. Estes detectores convertem os electrões secundários capturados num sinal que, posteriormente, é transformado numa imagem [37, 38].

Descrição detalhada do funcionamento

Para observação das amostras no SEM, estas necessitaram de uma preparação cuidadosa. As amostras foram colocadas num suporte próprio, estabelecendo-se um contacto eléctrico entre a sua superfície e o suporte através de fita-cola de carbono de dupla face. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, de modo a prevenir a acumulação de campos electrostáticos e a melhorar o contraste da imagem resultante. O porta-amostras, com várias amostras, foi inserido dentro da câmara de observação do equipamento, sob vácuo, seguindo-se a observação das amostras, a diferentes ampliações.

2.5 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica simples e rápida que permite obter informações acerca do tipo de ligações químicas existentes num composto. O espectro de infravermelho mostra a frequência de vibração dos grupos funcionais que estão presentes na amostra em análise.

Deste modo, esta técnica foi utilizada com o intuito de identificar as espécies químicas que estão presentes nas membranas produzidas e possíveis alterações após contacto com a solução electrolítica utilizada.

Princípios básicos

Quando um composto químico é atravessado por uma radiação electromagnética pode verificar-se uma interacção entre ele e a radiação, traduzindo-se na absorção de energia, sempre que uma das frequências características da ligação dos átomos ou das moléculas presentes no composto corresponder à frequência de radiação [40]. Sendo que, uma molécula química está em constante vibração, não se pode desprezar o facto de que toda a transição vibracional se dá juntamente com uma modificação do estado de rotação da molécula. As vibrações fundamentais classificam-se em vibrações de distensão (que podem ser simétricas ou anti-simétricas) e em vibrações de deformação (por exemplo rotação). Nas primeiras os átomos movem-se na direcção da ligação modificando a distância entre os átomos, e na deformação os átomos executam um movimento em que não variam as distâncias interatómicas, mas apenas o ângulo entre as ligações.

Segundo a lei de HOOKE, a frequência das vibrações de distensão aumenta com o aumento da força das ligações entre os átomos e com a diminuição da massa dos átomos. Como as energias de excitação correspondentes a deformações angulares de átomos com massas da mesma ordem de grandeza são muito menores que as energias de excitação correspondentes às modificações da distância interatómica na direcção da ligação, as vibrações de distensão aparecem a frequências mais elevadas do que as vibrações de deformação [39, 40].

É muito importante o facto de que quase todas as ligações químicas apresentam absorções em várias zonas do espectro, pois são excitados simultaneamente vários tipos de vibrações de distensão e de deformação, o que significa que uma determinada frequência característica vem sempre acompanhada de outras frequências de absorção [39].

Descrição detalhada do funcionamento

Em diferentes etapas deste trabalho, as membranas foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. Estas medições foram realizadas num espectrofotómetro *FT-IR Nicolet 6700 - Thermo Electron Corporation*.

Os espectrofotómetros de FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) operam em feixe simples. É, inicialmente, traçado o “branco”, neste caso o espectro de emissão da fonte de radiação, afectado pela absorção de água e dióxido de carbono existente no percurso óptico. Seguidamente, interpõe-se o suporte com a amostra a analisar que, absorvendo selectivamente algumas frequências, apresenta uma variação da transmitância ou absorvância em função do número de onda da radiação que incide na amostra. Esta variação, registada na forma de gráfico, corresponde ao espectro de infravermelho da amostra (em modo de transmissão ou absorção) [39, 41].

2.6 Voltametria Cíclica

O princípio de funcionamento das baterias baseia-se em processos electroquímicos. Os processos electroquímicos estão associados a reacções redox (oxidação-redução), nas quais a energia libertada por uma reacção espontânea é convertida em electricidade [42].

Por este motivo foram realizados estudos electroquímicos de modo a caracterizar o comportamento da membrana produzida. Através da técnica de voltametria cíclica é possível identificar o tipo de reacções que ocorrem no seio da estrutura polimérica, assim como os efeitos dos diferentes eléctrodos utilizados no comportamento electroquímico do dispositivo.

Princípios básicos

A voltametria cíclica é uma técnica que permite, de uma forma rápida e simples, detectar reacções electroquímicas, assim como avaliar a cinética da transferência de electrões em reacções redox. Define-se por reacção redox, uma reacção que envolve a transferência de electrões de uma espécie para a outra, implicando a co-existência de uma semi-reacção de redução (ganho de electrões) e de uma semi-reacção de oxidação (perda de electrões).

Esta técnica, ao contrário da *Linear Sweep Voltammetry*, permite varrer o potencial em ambas as direcções. Tal facto torna-se vantajoso, na medida em que torna possível

verificar a existência de reacções reversíveis. A intensidade de corrente eléctrica, I , corresponde ao número de electrões que atravessa determinada secção de um circuito por unidade de tempo, isto é, a velocidade de carga em movimento. Como cada electrão consumido ou fornecido representa uma parte de uma reacção redox, a magnitude da corrente eléctrica informa sobre a quantidade de electrões fornecidos devido a reacções redox ou sobre o material consumido/ produzido [43].

Descrição detalhada do funcionamento

Para realizar este estudo utilizou-se um potenciostato (*600TM - Gamry Instruments*) que controla a tensão entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo, ajustando-a de modo a manter a diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência [44].

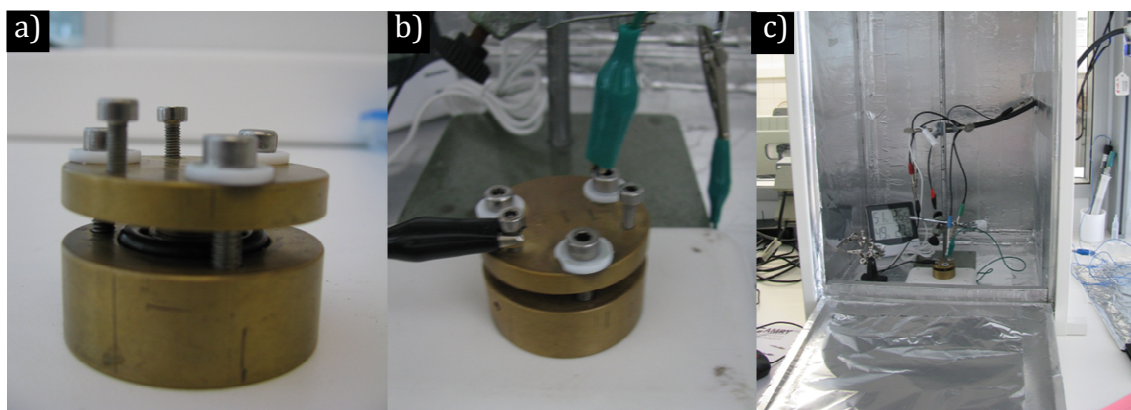


Figura 2.6 – Fotografia de a) célula electroquímica utilizada, b) ligações dos eléctrodos à célula e c) montagem do processo de VC no interior de uma gaiola de Faraday.

O dispositivo a testar, com cerca de 1 cm^2 de área, deve ser colocado entre os dois contactos de ouro e o conjunto introduzido na montagem apresentada na Figura 2.6a. Se for o caso da adição de uma solução, esta deve ser introduzida em pequenas quantidades, cerca de 0,1 ml, sobre o dispositivo, antes da colocação dos contactos de ouro.

Para proceder aos ensaios, foi adoptada uma configuração de dois eléctrodos. Isto é, o eléctrodo de referência e o contra-eléctrodo são conectados de modo a formar um

único eléctrodo, sendo o potencial medido e controlado entre o eléctrodo de trabalho e o de referência (que também é o contra-eléctrodo).

Esta configuração é facilmente ajustada à montagem já mencionada, com a conexão dos eléctrodos a ambas as faces da montagem, sendo que a ordem desta ligação não é relevante (Figura 2.6b). A Figura 2.6c apresenta a montagem associada à técnica de voltametria cíclica no interior de uma gaiola de Faraday.

Foi utilizado este tipo de configuração em detrimento da configuração convencional, em que é utilizado um eléctrodo de referência. Esta escolha baseou-se em: i) pelo dispositivo em análise ser do estado sólido, o que dificulta a introdução de um eléctrodo de referência; ii) pelas amostras em estudo serem muito finas (espessura muito inferior a 0,1mm), o que acresce na dificuldade de se ter uma montagem com um terceiro eléctrodo; iii) na configuração de dois eléctrodos, o eléctrodo de referência e o de trabalho estão à massa e portanto o potencial que se estabelece na amostra, bem como a corrente, são reais (não são relativos a qualquer eléctrodo de referência); iv) esta técnica foi utilizada com o principal objectivo de avaliar a estabilidade das características eléctricas dos dispositivos, uma vez que a técnica disponível de determinação das características I-V (intensidade de corrente em função da tensão) não permite efectuar ciclos.

Os ensaios envolveram, na sua maioria, um varrimento de potencial entre -1 e 1 V, em ambas as direcções. A velocidade de varrimento do potencial foi um parâmetro estudado, de modo a compreender a sua influência no acompanhamento das reacções electroquímicas.

Capítulo 3

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos ao longo deste trabalho.

Resultados e sua discussão

O trabalho desenvolvido, que teve como principal objectivo a produção de biobaterias utilizando membranas de acetato de celulose obtidas por electrofiação, apresenta-se dividido em três principais etapas: produção e caracterização das membranas; produção e caracterização das baterias; e protótipo de demonstração.

O trabalho iniciou-se com o estudo das melhores condições do processo de electrofiação, para a produção das nanofibras de acetato de celulose (AC), que constituem o suporte e o separador do dispositivo a desenvolver. Seguiu-se uma caracterização morfológica das mesmas, assim como uma caracterização electroquímica destas em contacto com as diferentes soluções electrolíticas. Recorrendo às técnicas de deposição de filmes finos, os eléctrodos a estudar foram depositados sobre as fibras. Mais uma vez, a caracterização morfológica e electroquímica foi efectuada. Demonstrou-se uma possível aplicação destes dispositivos como biobaterias onde, em contacto com a pele humana, o dispositivo funciona na presença de suor.

Por fim, o comportamento electroquímico de uma membrana de fibras de seda de origem natural foi igualmente estudado e comparado com as fibras de acetato de celulose obtidas por electrofiação.

3.1 Produção de uma membrana de nanofibras de AC

Para a produção da membrana de nanofibras, foi utilizada uma solução de 15-21% de acetato de celulose em etanol/acetona. A concentração utilizada encontra-se dentro desta gama de modo a proporcionar a formação de fibras com uma forma cilíndrica.

3.1.1 Estudo das condições do processo de electrofiação

Os parâmetros relativos ao processo de electrofiação devem ser estudados de modo a verificar a sua influência na morfologia das fibras. A variação do caudal de saída da solução, a distância entre a agulha e o colector e a tensão aplicada, são parâmetros que podem afectar quer a uniformidade das fibras, quer os seus diâmetros.

Tabela 3.1 – Diagrama dos 18 ensaios realizados para o estudo da influência dos parâmetros no processo de electrofiação

Potencial (kV)	Caudal (ml/h)	Distância (cm)	Ensaio
V1	C1	D1	1
		D2	2
		D3	3
	C2	D1	4
		D2	5
		D3	6
	C3	D1	7
		D2	8
		D3	9
V2	C1	D1	10
		D2	11
		D3	12
	C2	D1	13
		D2	14
		D3	15
	C3	D1	16
		D2	17
		D3	18

A Tabela 3.1 esquematiza o diagrama de experiências efectuadas. Foram analisados dois potenciais ($V1 < V2$, ambos compreendidos no intervalo de 5-30 kV), três caudais ($C1 < C2 < C3$, todos pertencentes ao intervalo de 0,1-1,5 ml/h) e três distâncias distintas ($D1 < D2 < D3$, compreendidas no intervalo 15-25 cm).

Por cada ensaio realizado, uma amostra de fibras foi recolhida, sendo posteriormente analisada num microscópio óptico. As imagens obtidas foram analisadas com a ajuda de um programa para processamento de imagem (ImageJ™), sendo possível prever uma correspondência entre o parâmetro variado e a sua influência no diâmetro das fibras produzidas.

Na Figura 3.1 são apresentados os diâmetros médios obtidos para os ensaios em que a distância entre a seringa e o colector é constante e igual a D1. Neste lote de resultados é possível verificar a influência dos parâmetros da tensão e do caudal aplicados. De modo a comprovar o efeito da distância nos diâmetros das fibras, na Figura 3.2 estão representados os diâmetros médios para uma tensão constante e igual a V2.

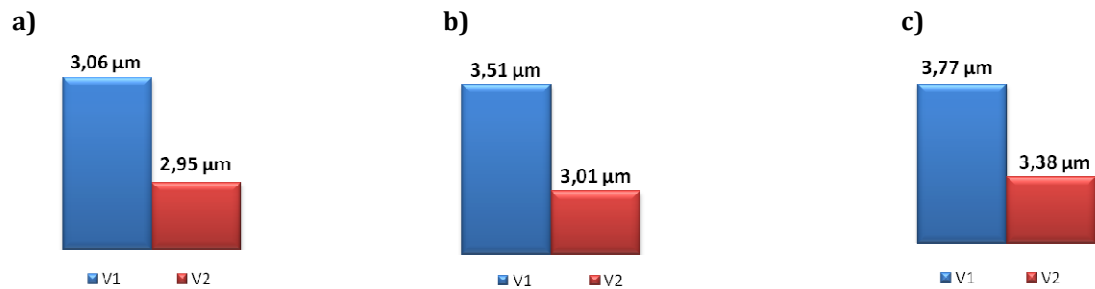


Figura 3.1 - Apresentação dos diâmetros médios das fibras resultantes dos ensaios realizados a uma distância constante (D1) e a um caudal de a) C1 (ensaio 1 e 10), b) C2 (ensaio 4 e 13) e c) C3 (ensaio 7 e 16) em função da tensão aplicada (V1 e V2). Parâmetros em estudo: tensões V1 e V2 ($V1 < V2$, ambos compreendidos no intervalo de 5-30 kV), os caudais C1, C2 e C3 ($C1 < C2 < C3$, todos pertencentes ao intervalo de 0,1-1,5 ml/h) e as distâncias D1, D2 e D3 ($D1 < D2 < D3$, compreendidas no intervalo 15-25 cm).

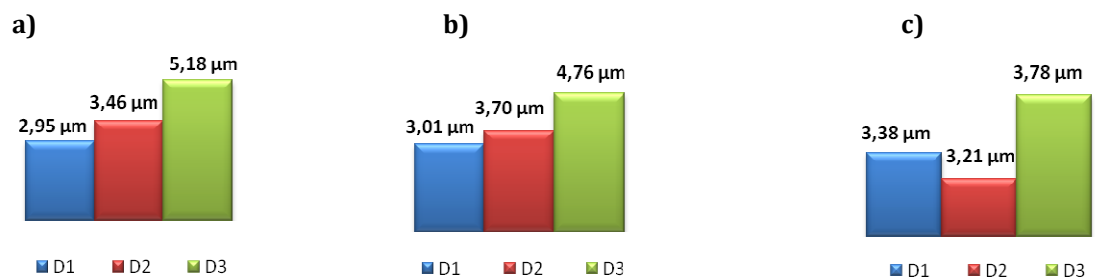


Figura 3.2 - Apresentação dos diâmetros médios das fibras resultantes dos ensaios realizados a uma tensão constante (V2) e a um caudal de a) C1 (ensaio 10, 11 e 12), b) C2 (ensaio 13, 14 e 15) e c) C3 (ensaio 16, 17 e 18) em função da distância (D1, D2 e D3). Parâmetros em estudo: tensões V1 e V2 ($V1 < V2$, ambos compreendidos no intervalo de 5-30 kV), os caudais C1, C2 e C3 ($C1 < C2 < C3$, todos pertencentes ao intervalo de 0,1-1,5 ml/h) e as distâncias D1, D2 e D3 ($D1 < D2 < D3$, compreendidas no intervalo 15-25 cm).

De uma forma geral, verificou-se que:

- O aumento da tensão aplicada proporciona a formação de fibras com menores diâmetros. A aplicação de uma maior tensão resulta numa maior

força de estiramento e alongamento da fibra, fazendo com que esta seja mais fina;

- O aumento do caudal de saída da solução faz aumentar o diâmetro das fibras, pois a quantidade de solução a ser estirada é maior;
- O aumento da distância entre a agulha e o colector resulta num aumento do diâmetro das fibras. Ao aumentar a distância, o efeito do campo eléctrico gerado sobre o estiramento da fibra é mais fraco.

As amostras que apresentam fibras com contas ou fundidas foram excluídas da escolha dos parâmetros de electrofiação. Neste trabalho, esta escolha teve como base as características morfológicas das fibras: a ausência de defeitos e uma uniformidade nos diâmetros destas. Dentro das amostras que verificaram este requisito, foram escolhidos os parâmetros que permitiam a obtenção de fibras de menores diâmetros. Sendo que o objectivo da membrana formada é o de servir como separador e meio condutor de iões, será de todo o interesse produzir uma membrana com uma maior área superficial de contacto possível.

Na Figura 3.3 apresentam-se duas imagens resultantes da microscopia óptica, onde se ilustram, para duas condições de processamento distintas, a implicação destas na qualidade das fibras obtidas. Em a) observam-se fibras, aparentemente uniformes, sem contas ou fusões porém, em b) é evidente a existência de fibras que, apesar de não apresentarem contas, não são uniformes em termos de diâmetro.

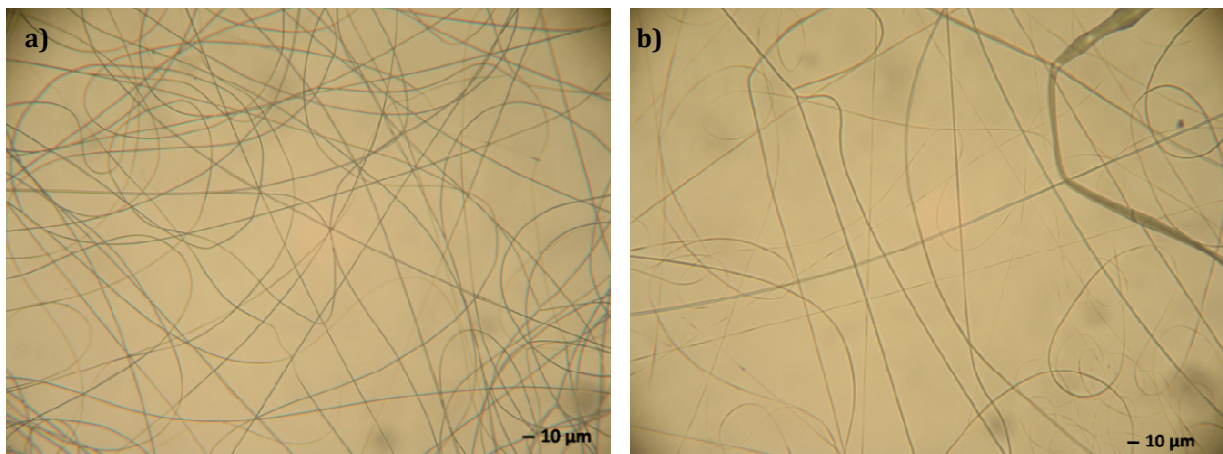


Figura 3.3 - Fotografias resultantes da observação ao microscópio óptico (ampliação x20) das fibras processadas a diferentes condições: a) tensão de V1, caudal de C3 e distância de D3 (ensaio 10) e b) tensão de V2, caudal de C1 e distância de D1 (ensaio 7).

3.1.2 Produção de membranas de AC

Após se ter escolhido os parâmetros mais adequados à formação das nanofibras, procedeu-se à produção das membranas (Figura 3.4). Factores externos, como a temperatura e a humidade, são também fundamentais para o processo de electrofiação. As membranas de acetato de celulose foram produzidas a uma temperatura próxima dos 25 °C e a uma percentagem de humidade entre os 40-46%.

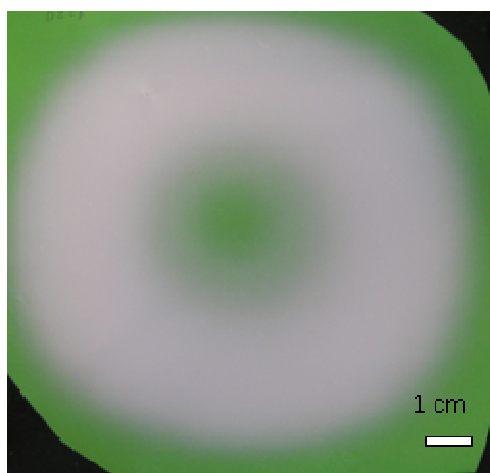


Figura 3.4 – Fotografia da membrana de acetato de celulose produzida por electrofiação usando um colector rotatório.

O tempo de electrofiação reflecte-se na espessura das membranas produzidas. Assim, foram considerados 3 tempos diferentes de deposição – 30, 60 e 120 minutos (consultar Tabela 3.2). A medição da espessura das membranas foi efectuada com o auxílio de um medidor digital de espessuras, considerando a média de 10 valores recolhidos em diferentes zonas da membrana. A partir destas 3 espessuras diferentes, e da possível combinação entre elas, pode ser efectuado o estudo da sua influência no comportamento electroquímico da membrana (ver secção 3.3.2).

Tabela 3.2 – Espessura média das membranas produzidas por electrofiação em função do tempo de deposição.

Tempo de deposição (min)	Espessura (μm)
30	9,8 \pm 6,4
60	13,8 \pm 1,9
120	26,7 \pm 10,9

3.2 Caracterização das fibras produzidas por electrofiação

3.2.1 Caracterização morfológica das fibras

A avaliação da morfologia das membranas quanto à qualidade das fibras produzidas, nomeadamente quanto à existência de imperfeições, e quanto à uniformidade e diâmetro das fibras, é obtida por microscopia electrónica de varrimento de alta resolução.

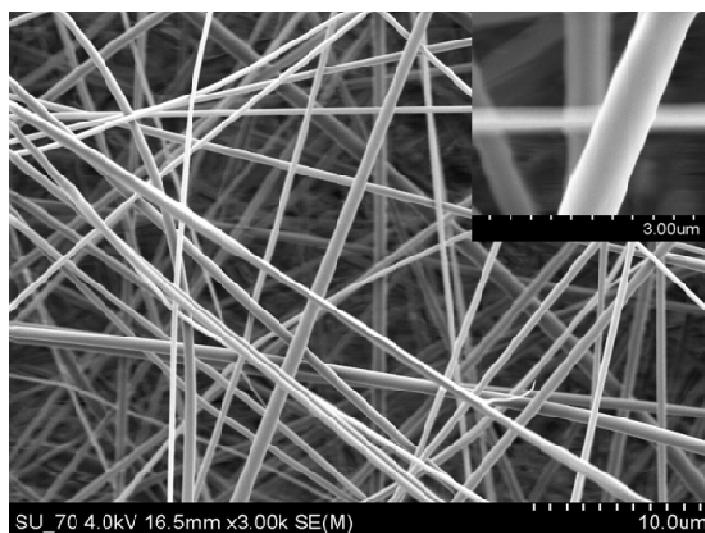


Figura 3.5 – Imagem de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose produzida por electrofiação.

A Figura 3.5 apresenta a imagem de SEM da membrana seleccionada para utilizar nos dispositivos electroquímicos a estudar. A imagem mostra que as nanofibras de acetato de celulose produzidas por electrofiação apresentam uma forma regular e homogénea, assim como uma superfície lisa (como se verifica na imagem de maior ampliação). A baixa dispersão dos diâmetros das fibras produzidas é também notória, com diâmetros médios que rondam os 600 nm. A ausência de defeitos corrobora a escolha dos parâmetros efectuada.

É de realçar que as membranas possuem porosidade, área superficial e razão área superficial/volume elevadas o que se torna vantajoso para a ocorrência de reacções electroquímicas.

3.2.2 Análise de FTIR da membrana de nanofibras

O espectro de infravermelho de uma membrana de acetato de celulose produzida é apresentado na Figura 3.6. Atendendo a que na estrutura química do acetato de celulose existem ligações glicosídicas, grupos acetil e grupos hidróxilo - Figura 3.7 - é espectável que o espectro de infravermelho confirme a presença destas ligações e revele as respectivas frequências de vibração.

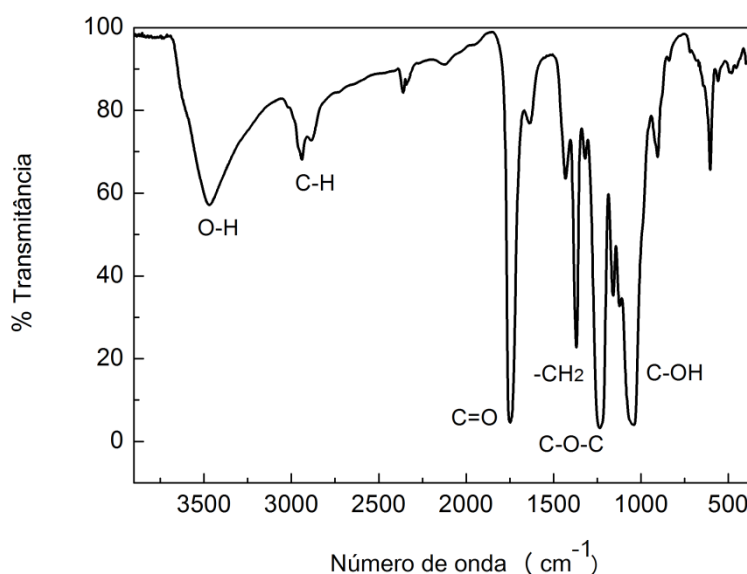


Figura 3.6 – Espectro de infravermelho obtido para as membranas de acetato de celulose.

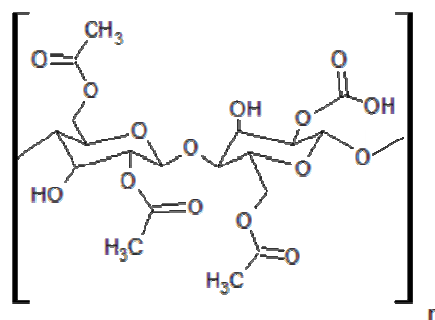


Figura 3.7 – Unidade estrutural de um acetato de celulose com 60% de grupos acetil.

Neste espectro é possível identificar a banda característica atribuída às vibrações de distensão das ligações O-H. A banda referente às vibrações de distensão das ligações O-H aparece, normalmente, entre os 3600 e os 3700 cm^{-1} [39]. No entanto a banda identificada neste espectro encontra-se por volta dos 3470 cm^{-1} , o que indica que

estes grupos fazem parte duma ligação de hidrogénio, encontrando-se desviada para comprimentos de onda menores.

A 2940 cm^{-1} identificam-se as bandas características das vibrações de distensão das ligações C-H alifáticas. O grupo carbonilo surge a 1747 cm^{-1} , caracterizado pela banda referente às vibrações de distensão da ligação C=O. A 1370 cm^{-1} revela-se a banda relativa às deformações -CH_3 , e a 1235 cm^{-1} a banda característica da distensão assimétrica da ligação C-O-C, típica dos ésteres. Por fim, a 1039 cm^{-1} é identificada a vibração de distensão da ligação C-OH, característica dos álcoois primários presentes na estrutura da celulose.

3.3 Análise electroquímica da membrana de nanofibras

Para estudar as reacções electroquímicas e avaliar a cinética da transferência de electrões no processo redox, a membrana de nanofibras foi sujeita a ensaios de voltametria cíclica (VC). Para além de avaliar o seu comportamento electroquímico, esta análise consistiu no estudo da influência de parâmetros como: a espessura da membrana, a velocidade de varrimento do potencial e a solução electrolítica a adicionar.

3.3.1 Estudo do comportamento electroquímico da membrana

De modo a avaliar o comportamento electroquímico da membrana, foram realizados ensaios de VC com esta seca (virgem) e com a adição de uma solução aquosa de NaCl a 0,9% (p/p).

Para este estudo, a membrana com cerca de $25\text{ }\mu\text{m}$ de espessura foi colocada entre dois eléctrodos de ouro. Com esta montagem foram realizados ensaios de corrente versus tensão, nomeadamente de voltametria cíclica, num potenciostato. Este ensaio teve por finalidade observar o comportamento da membrana na ausência e após adição de uma solução salina similar à composição do soro fisiológico. A solução salina referida, de baixa concentração, pretende simular alguns biofluidos, como o suor ou o plasma sanguíneo, e assim avaliar quando à viabilidade de aplicação destas

membranas em dispositivos electroquímicos de produção de energia a partir de fluidos orgânicos. No momento da preparação da montagem da célula electroquímica, descrita na secção 2.6, foi adicionada 0,1 ml da solução sobre a membrana. Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 3.8.

Uma alteração do comportamento electrónico é verificada devido à incorporação de iões e de moléculas de solvente na estrutura da membrana. Para a membrana seca verifica-se uma densidade de corrente bastante baixa, na ordem 20 nA.cm^{-2} . Porém, com a adição de uma pequena porção de NaCl a densidade de corrente aumenta, surgindo inflexões na curva, em gamas simétricas de valores de tensão (aproximadamente $\pm 0,1 \text{ V}$ e $\pm 0,6 \text{ V}$) que sugerem a existência de reacções de oxidação e redução.

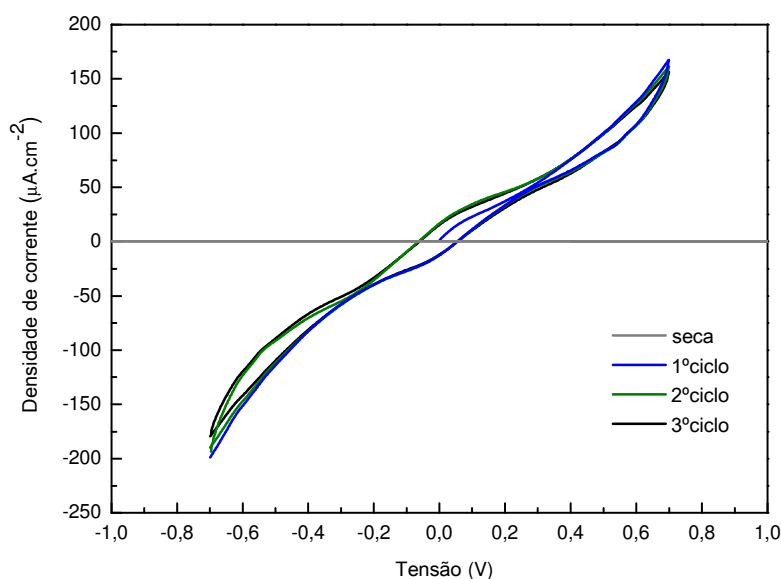


Figura 3.8 - Voltamograma da membrana de nanofibras de AC (com $26,7 \mu\text{m}$ de espessura) seca e após adição de NaCl. Representação dos 3 primeiros ciclos de cada ensaio a uma velocidade de varrimento de potencial de 40 mV/s .

Muitos fenómenos devem ser considerados com a introdução da solução iónica. Dependendo da natureza destes fenómenos, diferentes reacções podem ocorrer. Esta solução ao penetrar na membrana, para além da migração dos iões que favorece o transporte electrónico, proporciona a ocorrência de interações específicas entre estes e as cadeias poliméricas.

Realizando uma breve análise sobre a forma dos voltamogramas e a localização dos picos, é possível inferir sobre a natureza das reacções que se identificam. As reacções detectadas a valores de tensão mais elevados (-0,6V e 0,6V) são típicas de um processo *quasi-reversível*, devido à separação significativa dos picos, e à ligeira diminuição destes após vários ciclos. Normalmente, este tipo de sistemas é controlado pela transferência de carga [43]. Estas reacções devem-se, provavelmente, a interacções entre a membrana e os eléctrodos (na presença da solução), ou mesmo entre os iões presentes na solução e o próprio eléctrodo.

Quanto aos picos que surgem a -0,1V e 0,1V, sugerem um processo reversível, envolvendo, provavelmente, reacções que ocorrem no seio da estrutura polimérica devido à presença dos iões. Estes picos merecem um estudo um pouco mais aprofundado.

De modo a averiguar a ocorrência de possíveis fenómenos relacionados com a reacção da superfície dos eléctrodos de ouro e os iões adicionados, foi realizado um ensaio de voltametria cíclica, em que estes eléctrodos se encontravam mergulhados numa solução de NaCl a 0,9%.

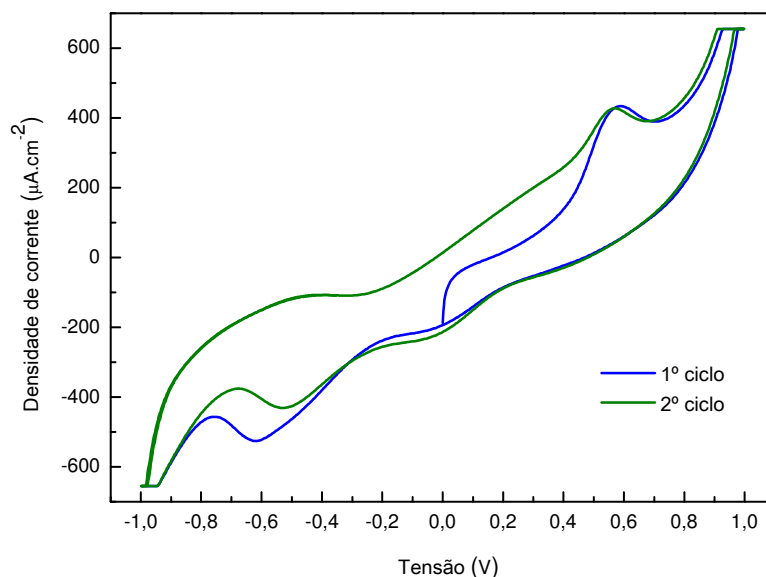


Figura 3.9 – Voltamograma obtido para os eléctrodos de ouro mergulhados numa solução de NaCl a 0,9%. A velocidade de varrimento de potencial foi de 80 mV/s.

Este ensaio mostra o aparecimento de dois picos simétricos por volta dos +0,6V e -0,6V (Figura 3.9). A acompanhar estas reacções, um filme escuro depositou-se à superfície dos eléctrodos. Este facto leva a considerar a formação de sais aurícos, possivelmente o AuCl_3 , um dos óxidos mais estáveis do ouro (estado de oxidação 3+), originados pelo ataque dos cloretos.

Na Figura 3.8, essas reacções a valores de tensão mais elevados (-0,6V e 0,6V) não são notórias, pelo que as reacções entre a solução e os contactos de ouro não têm uma contribuição significativa nos voltamogramas obtidos. Independentemente deste factor, é expectável existir um efeito da resistência de contacto entre a membrana e os eléctrodos.

A Figura 3.8 evidencia uma total sobreposição dos voltamogramas, incluindo as inflexões nas curvas a $\pm 0,1\text{V}$, dos sucessivos ciclos. Este tipo de comportamento verifica-se, provavelmente, porque a transferência electrónica é acompanhada por uma compensação de transferência iónica, permitindo a preservação da estrutura do polímero [44]. Esta característica poderá ser vantajosa para a aplicação pretendida, uma vez que sugere estabilidade electroquímica, assim como uma preservação da estrutura do separador.

Após submetida a 10 ciclos de voltametria, nas mesmas condições, a membrana foi analisada por FTIR. A Figura 3.10 compara o espectro obtido com o da membrana seca (virgem).

Os espectros evidenciam uma total sobreposição dos picos de absorção entre a membrana virgem e a que foi impregnada com uma solução de NaCl e sujeita a 10 ciclos de voltametria. Porém, as bandas a 3470 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} , que são características das ligações -OH, apresentam um acréscimo na intensidade o que pode estar relacionado com a absorção de água da solução introduzida. Os resultados demonstram que há preservação dos grupos funcionais presentes na membrana de acetato de celulose após a realização dos testes referidos anteriormente, indicando a ausência de reacções irreversíveis.

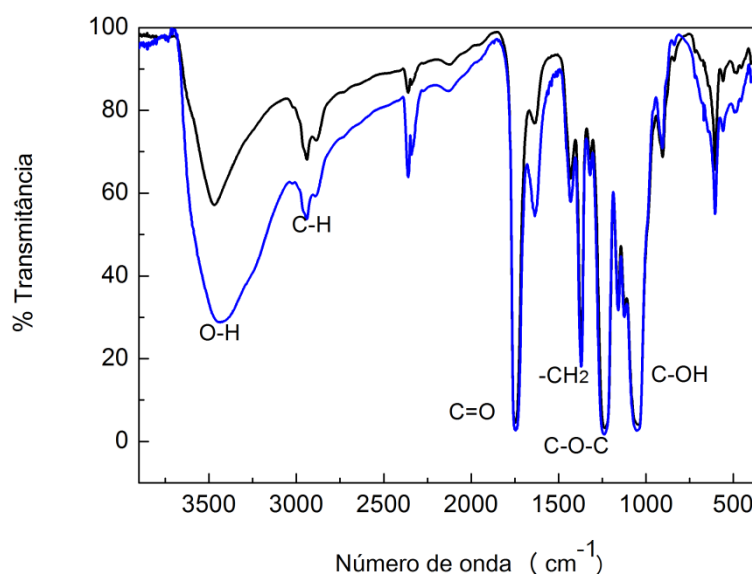


Figura 3.10 - Espectro de infravermelho obtido para a membrana de acetato de celulose no seu estado virgem (a preto) e após 10 ciclos de voltametria cíclica com adição de uma solução de 0,9% de NaCl (a azul).

Os estudos subsequentes consistem numa análise mais aprofundada sobre o comportamento electroquímico da membrana na presença desta solução. Porém, é de salientar, que uma compreensão exaustiva dos fenómenos electroquímicos não é fundamental para o objectivo principal deste trabalho. Considerando que as reacções redox são a fonte mais provável de electrões e que estas ocorrem no interior da membrana, em especial na superfície das fibras, é expectável que quanto maior for a quantidade de fibras maior seja a corrente obtida. Assim, torna-se fundamental estudar a influência da espessura da membrana. Este é o estudo que se segue na próxima secção.

3.3.2 Estudo da influência da espessura da membrana

Com o intuito de avaliar a influência da espessura da membrana no comportamento electroquímico da mesma, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, em que se conjugaram membranas de AC com diferentes espessuras, conforme o indicado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Diagrama dos ensaios efectuados para o estudo electroquímico da influência da espessura da membrana. Estes ensaios consistiram na conjugação de membranas com diferentes tempos de deposição durante o processo de electrofiação.

Ensaio	Conjugação de membranas com diferentes tempos de electrofiação (min.)	Espessura resultante da conjugação das membranas (μm)
1	1 membrana de 120	$26,7 \pm 10,9$
2	2 membranas de 30 + 2 membranas de 60	$47,6 \pm 16,6$
3	1 membrana de 30 + 1 membrana 60 + 2 membranas de 120	$77,2 \pm 30,1$
4	5 membranas de 120	$133,5 \pm 54,5$

A Figura 3.11 apresenta os segundos ciclos dos voltamogramas obtidos para cada um dos ensaios acima indicados. Os resultados mostram que a densidade de corrente aumenta com o aumento da espessura das membranas. A Tabela 3.4 resume os valores de densidade de corrente e tensão obtidos para as diferentes membranas.

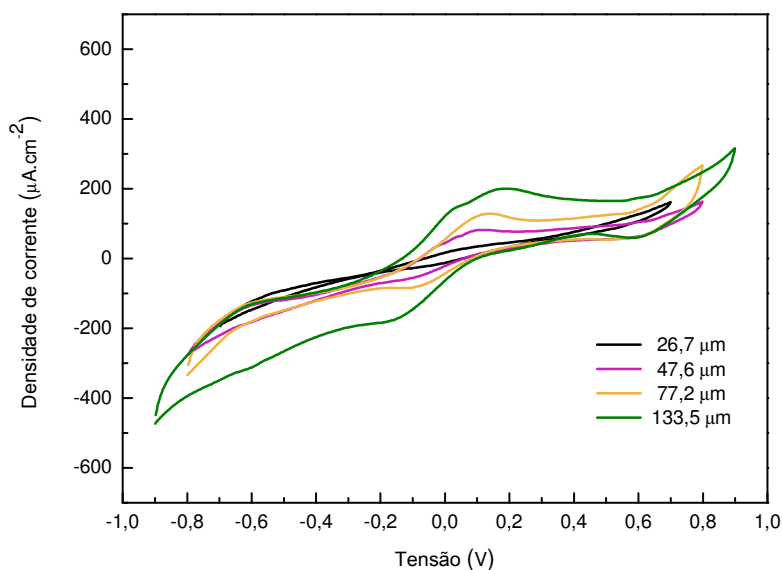


Figura 3.11 - Voltamogramas para diferentes espessuras de membranas de nanofibras de AC após adição de NaCl. Representação dos segundos ciclos de cada ensaio a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

Em primeira análise, com o aumento da espessura verifica-se um aumento gradual no valor da densidade de corrente curto-circuito (J_{sc}). Este valor corresponde à densidade de corrente obtida a uma tensão nula. No entanto, o valor de tensão em circuito aberto (V_{oc}) tem um ligeiro e pouco significativo aumento. Esta análise,

baseada nos voltamogramas, teve em conta os valores resultantes do varrimento no sentido directo do potencial (sentido *forward*).

Para além disso, com o aumento da espessura das membranas, os picos associados a reacções redox tornam-se mais evidentes. Estes surgem a potenciais no intervalo entre -0,1 V e 0,1 V e estão relacionados com as interações entre os iões e a estrutura do polímero. Os valores da densidade de corrente, associada aos picos, aumentam também com o aumento da espessura da membrana. Este facto pode explicar-se com o aumento da área superficial para a ocorrência das reacções redox o que, consequentemente, melhora o transporte e a transferência de cargas.

Tabela 3.4 – Valores de densidade de corrente e tensão obtidos para as membranas com diferentes espessuras. Estão representados os valores para as densidades de corrente correspondentes aos picos catódico e anódico (j_{pc} e j_{pa} respectivamente), os valores de tensão correspondentes a esses picos (V_{pc} e V_{pa}), assim como o valor da tensão em circuito aberto, V_{oc} , e da densidade de corrente curto-circuito, J_{sc} .

Espessuras (μm)	j_{pc} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	j_{pa} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
26,7	30,06	-19,09	0,08	-0,04	-0,06	19,1
47,6	81,66	-52,89	0,09	-0,09	-0,07	50,8
77,2	130,00	-79,22	0,11	-0,09	-0,08	61,3
133,5	197,45	-179,99	0,17	-0,18	-0,12	124,7

A Figura 3.12 mostra a variação da densidade de corrente associado ao pico anódico (oxidação) e catódico (redução) para as diferentes espessuras de membrana. Observa-se uma dependência linear entre os valores de corrente obtidos e a espessura da membrana. Estes resultados permitem definir as seguintes relações empíricas, válidas para os intervalos de espessura analisados:

$$|j_{pc}| = 1,517 \times \text{espessura} + 1,674 \quad \text{em que } R^2=0,949 \quad \text{Equação 3.1}$$

$$|j_{pa}| = 1,475 \times \text{espessura} - 24,55 \quad \text{em que } R^2=0,962 \quad \text{Equação 3.2}$$

Com $|j_p|$ em $\mu\text{A.cm}^{-2}$ e a espessura em μm . Sendo R^2 o coeficiente de correlação entre as variáveis.

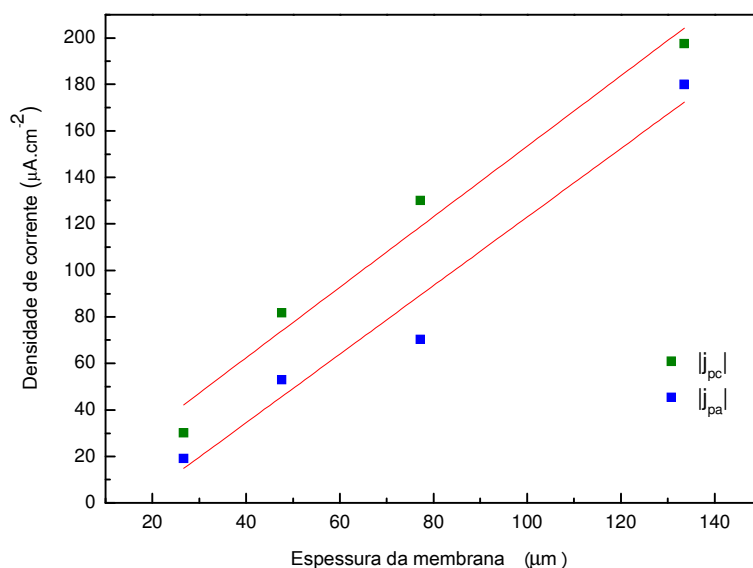


Figura 3.12 – Variação dos valores absolutos da densidade de corrente do pico anódico ($|I_{pa}|$) e catódico ($|I_{pc}|$) em função da espessura da membrana.

3.3.3 Estudo da influência da velocidade de varrimento do potencial

Nos ensaios de voltametria cíclica, um dos factores com maior influência é a velocidade de varrimento do potencial aplicado: esta pode ser demasiado elevada ou demasiado lenta não permitindo, por razões diferentes, detectar todas as reacções electroquímicas. Neste trabalho pretendeu-se averiguar a influência deste parâmetro no comportamento electroquímico de uma membrana de nanofibras de acetato de celulose.

Na Figura 3.13 estão representados os voltamogramas obtidos para varrimentos de 25, 40, 100 e 150 mV/s. Para estes ensaios, foi escolhida uma membrana de 133,5 μm de espessura e adicionou-se 0,1 ml de uma solução aquosa de NaCl.

De uma primeira análise dos voltamogramas, verifica-se um aumento da densidade de corrente com a velocidade de varrimento. Os principais valores de densidade de corrente e tensão, obtidos a partir dos voltamogramas encontram-se reunidos na Tabela 3.5.

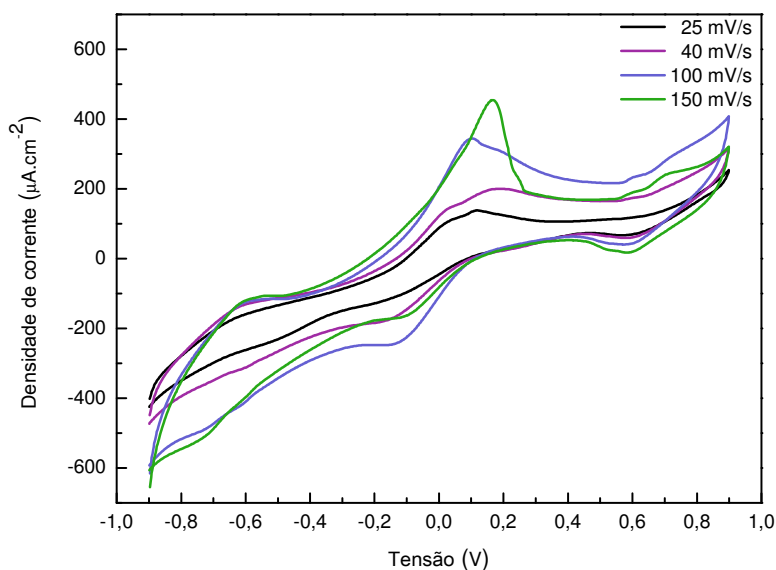


Figura 3.13 - Voltamogramas de membranas de nanofibras de AC, de 133,5 μm de espessura, após adição de NaCl. Representação dos segundos ciclos para cada uma das diferentes velocidades de varrimento de potencial: 25, 40, 100 e 150 mV/s.

Tabela 3.5 - Valores de densidade de corrente e tensão obtidos para diferentes velocidades de varrimento do potencial aplicado (V). Estão representados os valores para as densidades de corrente correspondentes aos picos catódico e anódico (j_{pc} e j_{pa} respectivamente), os valores de tensão correspondentes a esses picos (E_{pc} e E_{pa}), assim como o valor da tensão em circuito aberto, V_{oc} , e da densidade de corrente curto-circuito, J_{sc} .

V (mV/s)	j_{pc} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	j_{pa} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
25	136,88	-119,85	0,10	-0,14	-0,10	86,13
40	200,06	-184,45	0,16	-0,15	-0,13	123,09
100	346,78	-242,54	0,10	-0,13	-0,18	197,04
150	454,15	-175,54	0,16	-0,14	-0,22	202,32

Da análise da Tabela 3.5, verifica-se um aumento gradual do valor da densidade de corrente curto-circuito (J_{sc}) à medida que a velocidade de varrimento de potencial aumenta. A tensão em circuito aberto (V_{oc}) não apresenta uma variação significativa. Esta análise teve em conta apenas os valores resultantes do varrimento do potencial no sentido directo (sentido *forward*).

Focando esta análise nos picos que surgem no intervalo de -0,2 e 0,2 V, constata-se um aumento evidente nos valores da densidade de corrente com o aumento da

velocidade de varrimento. Este facto pode explicar-se com o aumento do número de electrões transferidos durante o processo electroquímico.

O valor absoluto da densidade de corrente do pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial está representada na Figura 3.14, na qual se verifica uma relação linear. Este comportamento é concordante com os sistemas reversíveis, devido a uma maior velocidade de transferência electrónica, sendo o processo controlado por difusão das cargas.

Estes resultados permitem definir a seguinte relação empírica, válida para os intervalos de velocidades analisados:

$$|j_{pc}| = 43,019 \times v^{1/2} - 76,590 \text{ em que } R^2=0,949 \quad \text{Equação 3.3}$$

Com $|j_{pc}|$ em $\mu\text{A.cm}^{-2}$ e a v em mV/s . Sendo R^2 o coeficiente de correlação entre as variáveis.

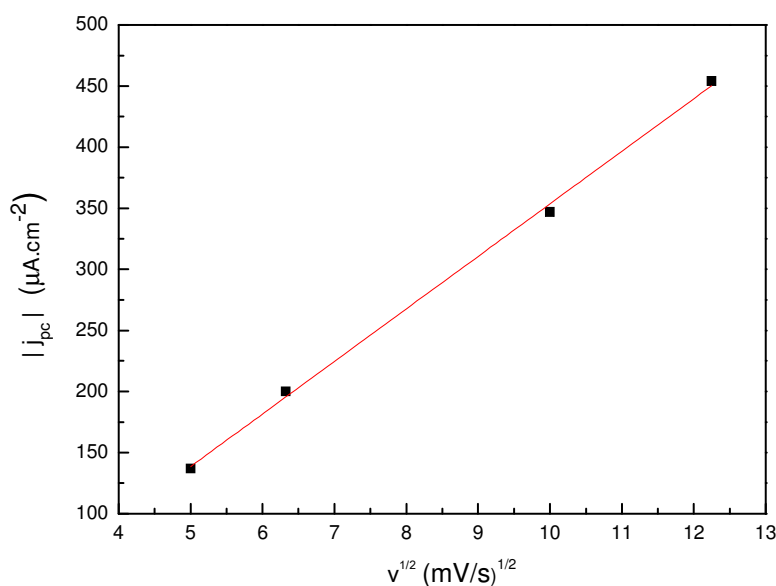


Figura 3.14 – Variação do valor absoluto da densidade de corrente do pico catódico (j_{pc}) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades em que o potencial é varrido (*Randles-Sevcik plot*).

Porém, o mesmo comportamento não se verifica para os valores absolutos da densidade de corrente do pico anódico. A Figura 3.15 mostra uma variação linear para velocidades mais baixas e um decréscimo nos valores da densidade de corrente

($|j_{pa}|$) correspondente à velocidade de 150 mV/s. A possibilidade da velocidade ser demasiado rápida pode levar a outro tipo de fenómenos reaccionais, desviando-se da reversibilidade. No entanto, seria de todo o interesse alargar o estudo a outras velocidades de varrimento, permitindo concluir de forma mais precisa sobre este fenómeno.

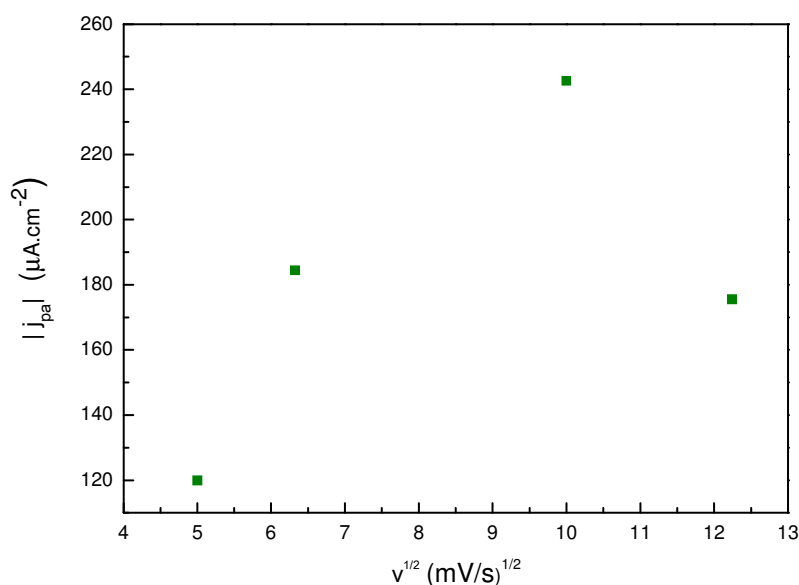


Figura 3.15 - Variação do valor absoluto da densidade de corrente do pico anódico (j_{pa}) em função da raiz quadrada das diferentes velocidades de varrimento do potencial (*Randles-Sevcik plot*).

De modo a confirmar a reversibilidade do processo, foi determinada a distância entre os picos ($|E_{pc}-E_{pa}|$) e o rácio das densidades de corrente dos mesmos ($|j_{pc}/j_{pa}|$). A Tabela 3.6 apresenta a relação destes valores com o aumento da velocidade de varrimento do potencial.

Para processos reversíveis, a distância entre os picos (anódico e catódico) não deverá variar com o aumento da velocidade de varrimento do potencial. A ligeira variação detectada nos valores de $|E_{pc}-E_{pa}|$ pressupõe um afastamento da reversibilidade do sistema, não revelando, no entanto, qualquer relação com a variação da velocidade de varrimento. Porém, o erro associado à determinação dos valores de potencial para os picos anódicos e catódicos não deve de ser excluído, podendo estar na origem desta variação. Deste modo, a partir dos resultados obtidos não é possível concluir quanto à reversibilidade do sistema.

Tabela 3.6 – Variação da distância de separação dos picos ($|E_{pc} - E_{pa}|$) e do rácio das densidades de corrente dos mesmos (j_{pc}/j_{pa}) em função da velocidade de varrimento do potencial.

V (mV/s)	$ E_{pc} - E_{pa} $ (V)	$ j_{pc}/j_{pa} $
25	0,24	1,14
40	0,31	1,08
100	0,23	1,43
150	0,30	2,56

Para reacções reversíveis, o rácio $|j_{pc}/j_{pa}|$ deve ser próximo do valor unitário. Analisando os resultados obtidos, verifica-se um afastamento do seu valor unitário com o aumento da velocidade, sobretudo para as velocidades mais elevadas, de 100 mV/s e 150 mV/s. Este facto indica que, ou as reacções redox são demasiado lentas, ou existem reacções químicas secundárias a elas acopladas [43]. Assim, para velocidades superiores a 100 mV/s é possível prever a existência de reacções secundárias, as quais envolvem as espécies reduzidas. Este acto é corroborado pela ausência de correlação linear entre o valor absoluto da densidade de corrente do pico anódico com a velocidade.

De notar também, na Figura 3.13, que os picos catódico (-0,6V) e anódico (0,6V) tornam-se pronunciados a velocidades de varrimento mais elevadas, cujo motivo pode estar associado às possíveis reacções secundárias, mas pode também ter origem em algum processo de oxidação-redução que ocorra nos eléctrodos de ouro.

De modo a analisar a reversibilidade e estabilidade das reacções envolvidas neste processo, apresenta-se na Figura 3.16 um voltamograma com os primeiros ciclos obtidos para uma membrana de AC, de 133,5 μm de espessura, após adição de NaCl, obtido a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s.

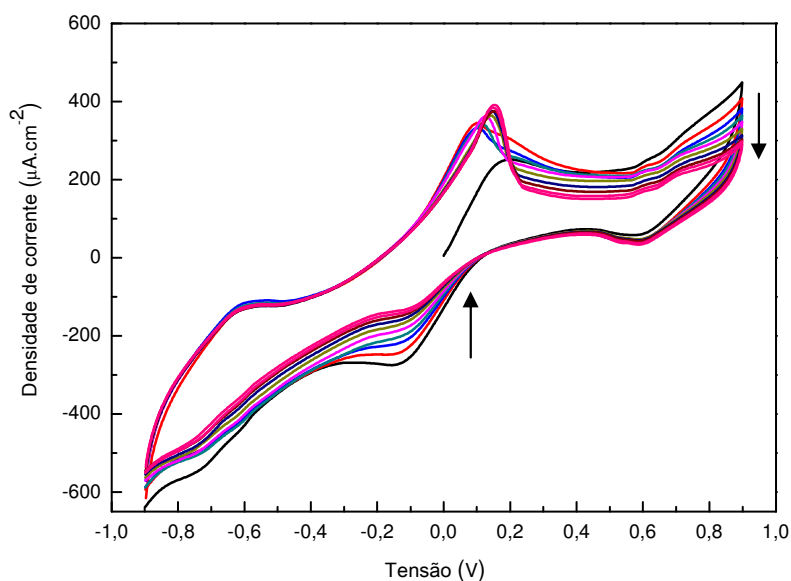


Figura 3.16 – Voltamograma que apresenta os 9 primeiros ciclos obtidos para uma membrana de AC, de 133,5 μm de espessura, após adição de NaCl. O potencial foi varrido a uma velocidade de 100 mV/s. As setas indicam o sentido do aumento do número de ciclos.

A alteração na forma do voltamograma resulta, provavelmente, de uma competitividade química pela espécie reduzida. Indicativo disso é o facto do pico resultante do varrimento directo (forward) não ser afectado significativamente, enquanto o pico resultante do varrimento inverso (reverse) diminui com os sucessivos ciclos. Tal explicação é corroborada com a ausência de uma correlação linear entre o valor absoluto da densidade de corrente do pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial (Figura 3.15) [43].

A secção que se segue refere-se ao comportamento electroquímico apresentado pela membrana, na presença de outras soluções utilizadas como “combustível”.

3.3.4 Estudo da influência das soluções “combustível”

De modo a avaliar o comportamento electroquímico da membrana na presença de diferentes soluções, foram consideradas as soluções: etanol (absoluto), água da rede pública, água desionizada, solução aquosa de sacarose (açúcar comercial) a 0,1% e a 10% (p/v). Para a preparação das soluções aquosas de sacarose, foi utilizada água desionizada.

Para o efeito, adicionou-se 0,1 ml da solução a estudar a estudar a uma membrana de 53,4 μm de espessura, colocada entre dois eléctrodos de ouro.

Os voltamogramas apresentados (Figuras 3.17 a 3.21) apresentam os três primeiros ciclos, obtidos para cada uma das soluções anteriormente mencionadas. Estes ensaios foram realizados a uma velocidade de varrimento de potencial de 40 mV/s.

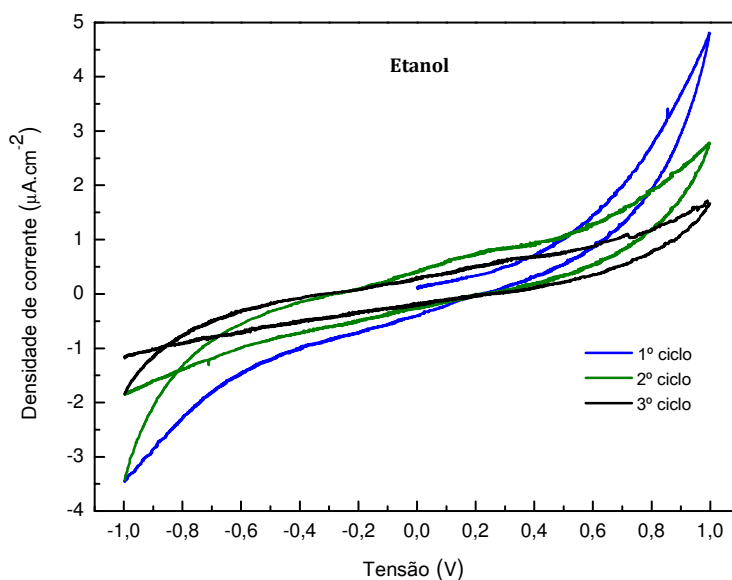


Figura 3.17 – Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de etanol. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

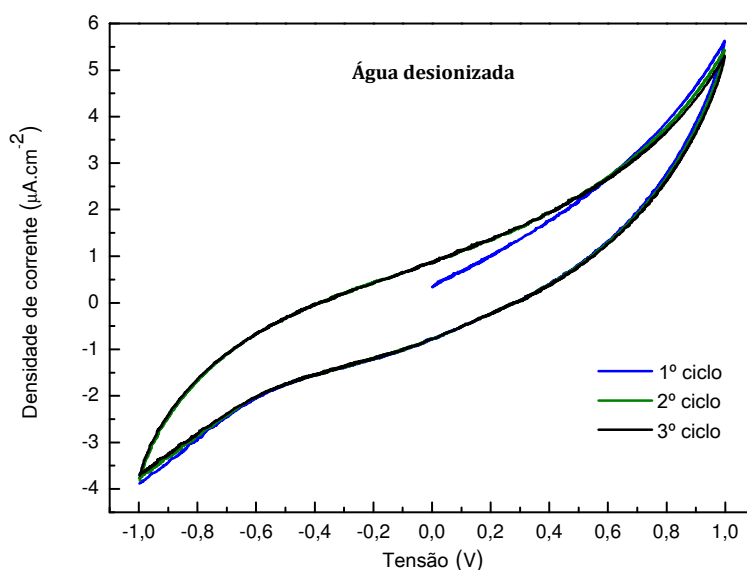


Figura 3.18 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de água desionizada. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

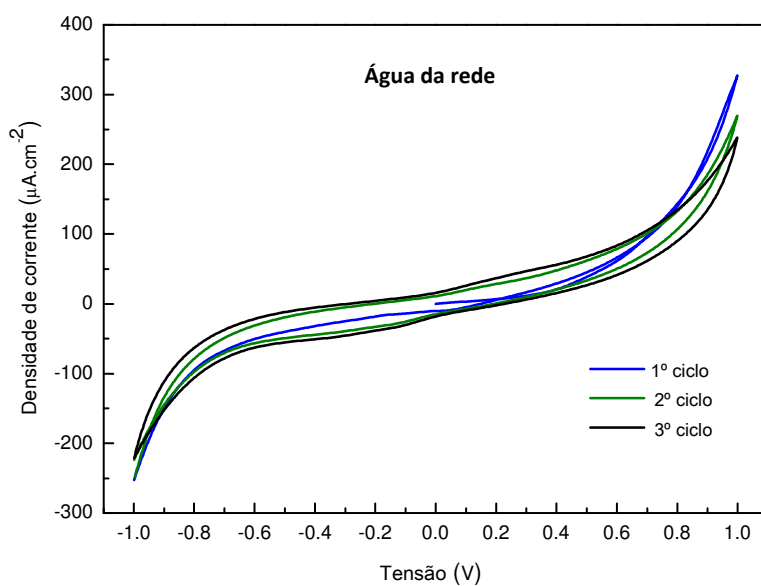


Figura 3.19 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de água da rede. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

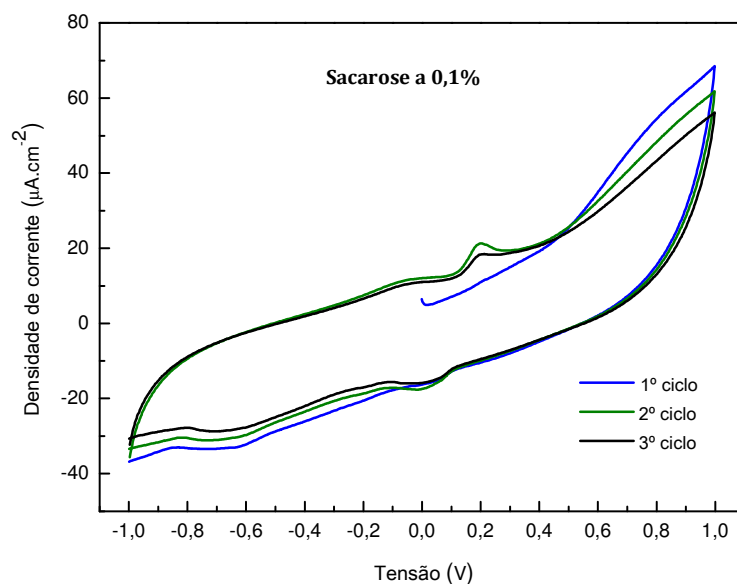


Figura 3.20 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de uma solução de açúcar a 0,1% (w/v). Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

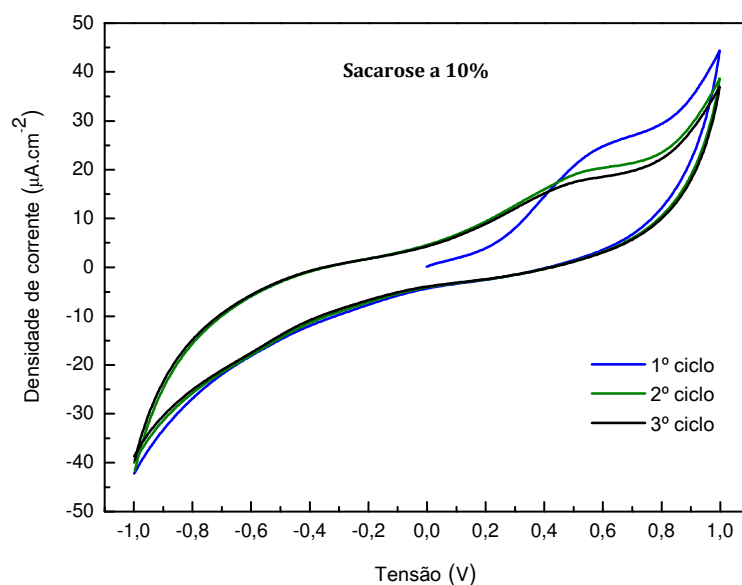


Figura 3.21 - Voltamograma de 3 ciclos obtido para a membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) após adição de uma solução de açúcar a 10% (w/v). Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

A Tabela 3.7 resume o efeito, no valor da densidade de corrente de curto-circuito, J_{sc} , das diferentes soluções usadas como combustível, para um sistema Au/membrana/Au.

Tabela 3.7 – Resumo dos valores de J_{sc} referentes à utilização de diferentes soluções “combustível” e a sua variação com a velocidade de varrimento do potencial.

Solução	Velocidade de varrimento (mV/s)	J_{sc} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
Sem solução	10	0,014
Etanol	10	0,17
	25	0,38
	40	0,42
Água	10	-
	25	12,04
	40	18,21
Água desionizada	10	0,50
	25	0,70
	40	0,85
Sacarose a 0,1%	10	-
	25	5,7
	40	11,9
Sacarose a 10%	10	0,65
	25	3,00
	40	4,50
NaCl a 0,9%	10	8,00
	25	16,00
	40	17,00

As Figuras 3.17 e 3.18 mostram que, ao adicionar-se etanol e água desionizada à membrana, um comportamento típico de difusão de cargas eléctricas é verificado, não se observando qualquer tipo de reacções nos respectivos voltamogramas, justificado pela ausência de iões livres nestas soluções. Pelo contrário, a água da rede contém diferentes iões, incluindo cloretos, em pequenas percentagens, o que proporciona uma ligeira alteração no comportamento difusional observado (Figura 3.19), sugerindo o aparecimento de pequenas inflexões e o aumento dos valores de corrente.

A solução de sacarose a 0,1% (p/v) pretende simular a concentração de açúcar presente no organismo (Figura 3.20). Por outro lado, com a solução a 10% (p/v) pretende-se verificar se o comportamento electroquímico da membrana se mantém com o aumento do número de moléculas de açúcar nela presentes. Da análise das Figuras 3.20 e 3.21 é possível concluir que o aumento da quantidade de açúcar presente na solução não contribui para melhorar o comportamento electroquímico das membranas. Com a solução de sacarose a 10 % (p/v) verificam-se menos reacções electroquímicas resultando numa menor densidade de corrente, levando a prever a influência do tamanho destas moléculas na acessibilidade das espécies aos sítios activos da estrutura de AC. Dos resultados apresentados na Tabela 3.7, pode-se concluir que, para o sistema Au/membrana/Au, os melhores resultados de densidade de corrente de curto-circuito são obtidos quando a membrana é impregnada com 0,1 ml de água da rede ou com a solução de NaCl a 0,9% (p/p).

3.4 Caracterização dos filmes finos depositados

Após verificar que as membranas de AC promovem a ocorrência de reacções electroquímicas, na presença de diferentes “combustíveis”, quando se encontra entre dois eléctrodos de ouro, torna-se importante verificar qual o seu comportamento utilizando eléctrodos com potenciais redox diferentes. Esses eléctrodos foram depositados, na forma de filmes finos, em ambas as faces das membranas. Numa etapa inicial optou-se por utilizar dois dos materiais mais baratos e abundantes: o cobre como cátodo e o alumínio como ânodo. A grande vantagem da combinação dos filmes finos com as nanofibras poliméricas é a obtenção de uma elevada área catalítica, combinada com uma grande flexibilidade, facilitando a produção de

dispositivos muito finos e flexíveis, tornando a sua aplicação bastante versátil (Figura 3.22).

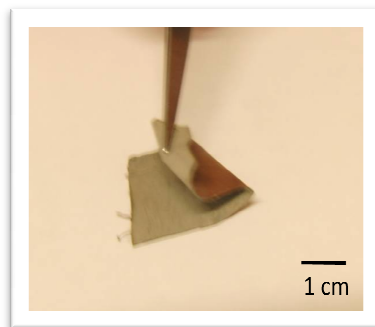


Figura 3.22 - Fotografia de uma estrutura desenvolvida. Uma das faces da membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 26,7 μm de espessura) é revestida com um filme fino de Cobre, e a face oposta com um filme fino de Alumínio.

3.4.1 Caracterização morfológica das fibras revestidas

Um dos aspectos importantes na utilização de filmes finos como eléctrodos é a formação de filmes contínuos que permitam obter um bom contacto eléctrico. Esse aspecto poderia ser problemático uma vez que as fibras não formam uma superfície lisa, como se pode constatar pela imagem de SEM da Figura 3.3 (ver página 32). Assim, após a deposição dos filmes sobre as membranas, verificou-se uma baixa resistividade ($< 100 \Omega$) do contacto formado, usando um multímetro. De modo a entender o funcionamento do metal sobre as fibras, houve necessidade de se proceder à sua análise morfológica através da técnica de SEM.

A Figura 3.23 apresenta duas imagens de SEM, de uma das faces da membrana, a diferentes ampliações. Estas fibras encontram-se revestidas por uma camada de partículas de alumínio, apresentando uma superfície de elevada rugosidade. Este filme fino de alumínio, com cerca de 1500 Å de espessura, foi depositado através da técnica de evaporação térmica resistiva. Um aspecto interessante é o facto de o metal revestir vários níveis de fibras da membrana. Tal facto permite conservar a elevada área catalítica da membrana e, simultaneamente, a sua elevada porosidade e flexibilidade.

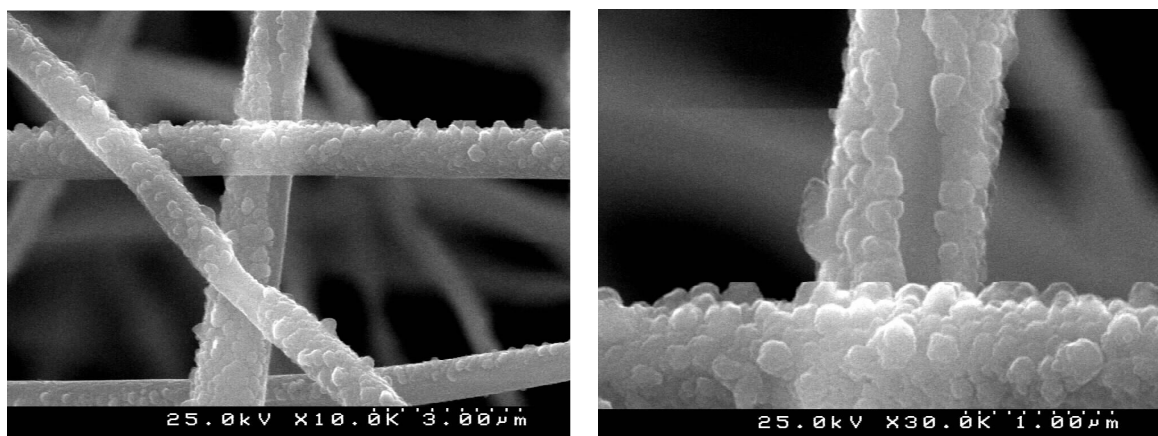


Figura 3.23 - Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por um filme fino de alumínio (1500 Å).

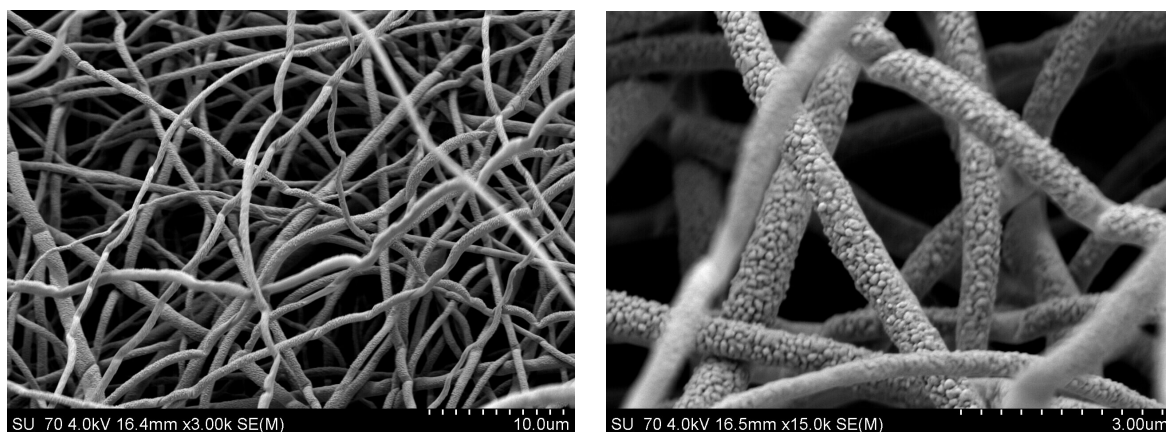


Figura 3.24 - Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por um filme fino de cobre (2100 Å).

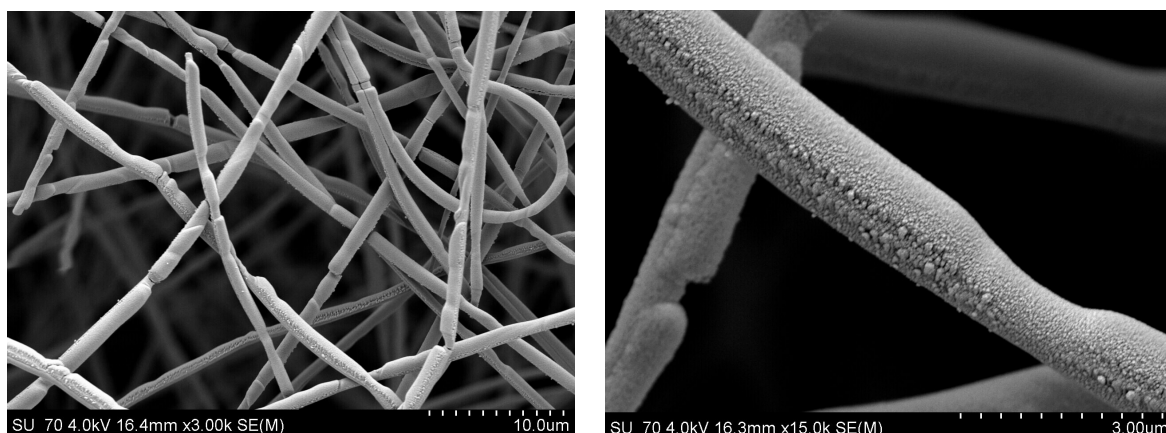


Figura 3.25 - Imagens de SEM de uma amostra de nanofibras de acetato de celulose revestidas por 4 camadas de diferentes filmes finos (num total de 8500 Å).

As amostras apresentadas nas Figuras 3.24 e 3.25 revelam as mesmas características. A Figura 3.24 diz respeito ao revestimento das nanofibras por um filme de cobre, de cerca de 2100 Å. Quando revistas por um filme fino, as fibras apresentam uma superfície bastante rugosa, constatando-se uma ligeira deformação na sua forma original (visualizada na imagem de menor ampliação).

A Figura 3.25 refere-se ao revestimento das nanofibras com quatro camadas distintas de filmes finos. A camada mais superficial do filme refere-se a um TCO depositado pela técnica de pulverização catódica, as restantes camadas dizem respeito a diferentes óxidos metálicos depositados por evaporação térmica resistiva. A deposição, no seu geral, apresenta uma elevada uniformidade, surgindo, no entanto, a presença de algumas zonas onde o efeito sombra das fibras mais à superfície é visível.

De um modo geral, a porosidade e a flexibilidade da membrana foi preservada, notando-se um ligeiro aumento nos diâmetros das fibras. É importante notar o facto de que apenas as fibras mais à superfície da membrana são revestidas. Prova disso, é que quando revestidas as duas faces opostas da membrana, não se observa o fenómeno de curto-circuito entre os dois materiais que compõem os eléctrodos, funcionando como separador. Este aspecto é muito importante porque só assim é possível utilizar as membranas na produção de dispositivos electroquímicos flexíveis.

3.4.2 Análise electroquímica dos dispositivos em estudo

De forma a estudar a influência dos materiais que compõem o ânodo e o cátodo, foram testadas diferentes combinações entre eles. A biocompatibilidade dos materiais utilizados deve ser previamente estudada para a selecção dos metais a utilizar como eléctrodos. No entanto, dificilmente se prevê os efeitos da sua aplicação a longo prazo. Como se trata de um estudo em fase inicial, foram feitas determinadas restrições quanto à utilização de alguns materiais.

Numa etapa inicial, optou-se por utilizar dois dos materiais mais baratos e abundantes, o cobre como cátodo e o alumínio como ânodo. Metais como o ouro, o titânio e a platina, embora possuam elevada biocompatibilidade, nesta etapa não são uma escolha viável, por se tratar de uma opção dispendiosa. Porém, foram testadas

estruturas com prata para formar um dos eléctrodos. Este metal já é utilizado em diversas aplicações cirúrgicas e revela uma elevada compatibilidade com o organismo [45]. A prata e outros óxidos metálicos, como o WO_3 e o V_2O_5 , foram estudados devido à sua elevada estabilidade e biocompatibilidade. Os óxidos referidos são, actualmente, conjugados com outros metais formando ligas utilizadas em diversos implantes [45, 46]. É importante referir que a maioria destes metais nobres sofre facilmente fenómenos de corrosão. Como este estudo se encontra numa fase inicial, não se considerou relevante o estudo destes fenómenos, porém estes devem ser considerados numa fase mais avançada deste trabalho [45].

Deste modo, foram testadas diferentes combinações, de metais e óxidos metálicos, de modo a formar os eléctrodos de um dispositivo flexível. Para o efeito, adicionou-se 0,1 ml da solução de NaCl, a 0,9% (p/p), a uma membrana de 53,4 μm de espessura com diferentes filmes finos depositados em ambas as faces, colocada entre dois eléctrodos de ouro, que funcionam como contactos.

Os exemplos de voltametria cíclica que se seguem, permitem verificar a influência dos diferentes materiais utilizados no comportamento electroquímico do dispositivo (Figuras 3.26 a 3.32).

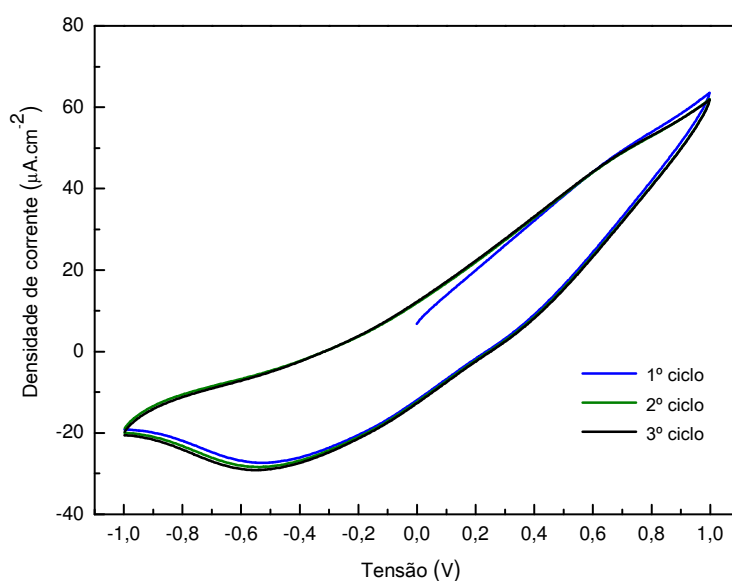


Figura 3.26 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Cu/membrana/Al. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

A primeira estrutura a estudar foi Cu/membrana/Al, cujo voltamograma é apresentado na Figura 3.26. Embora esta estrutura apresente um comportamento electroquímico estável, surge uma inflexão por volta de -0,5V, que, eventualmente, pode dever-se à oxidação do cobre.

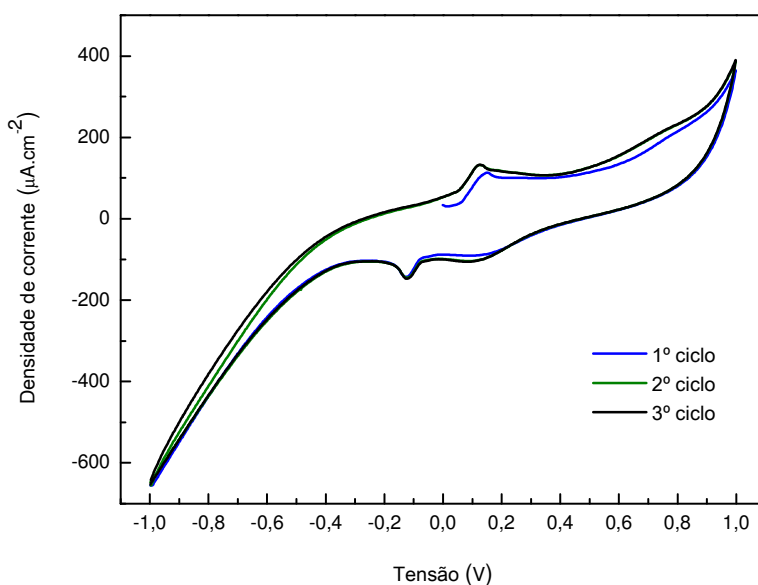


Figura 3.27 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Ag/membrana/Al. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

A Figura 3.27 apresenta o voltamograma referente à estrutura Ag/membrana/Al. Tal como no caso anterior, neste exemplo, o comportamento electroquímico é mantido durante os três primeiros ciclos. Verifica-se o aparecimento de dois picos, anódico e catódico, na gama entre -0,2 V e 0,2 V, mais pronunciados do que nos testes com a membrana sem eléctrodos (ver Figura 3.9), possivelmente devido a reacções redox entre a solução e as nanofibras da membrana. Com os ciclos subsequentes, surge uma inflexão por volta de 0,7 V, o que poderá indiciar a redução da prata.

A estrutura que se segue é bastante mais complexa do que as anteriormente testadas - Ag/V₂O₅/membrana/LiAlF₄/WO₃/GZO - e por isso torna-se, também, mais difícil de compreender o comportamento electroquímico deste dispositivo. A estrutura concebida visa uma aplicação mais abrangente na área da microelectrónica.

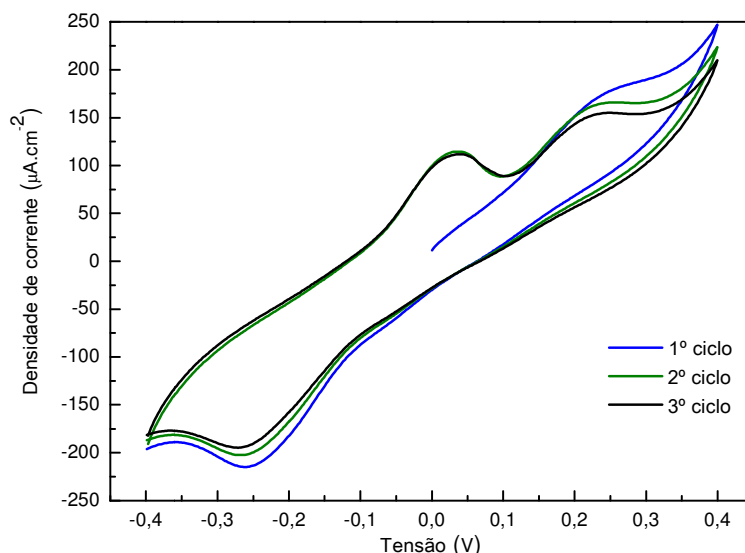


Figura 3.28 – Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Ag/V₂O₅/membrana/LiAlF₄/WO₃/GZO. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 µm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

Entre -0,10 V e 0,15 V, verifica-se a total sobreposição dos ciclos, surgindo um pico catódico próximo de 0,05 V. Porém, tal já não se verifica fora desse intervalo, observando-se uma diminuição nos valores de corrente com o aumento dos subsequentes ciclos. Por volta de -0,25 V e 0,25 V surgem dois picos, catódico e anódico, que sugerem a ocorrência de reacções químicas acopladas ao processo redox, devido à diminuição da densidade de corrente associada a estes com o aumento do número de ciclos. De notar que nesta membrana não foi possível fazer o varrimento em tensão entre -1 V e 1 V devido à limitação do equipamento em termos de corrente.

Como alternativa aos eléctrodos metálicos na forma de filmes finos, testou-se a colocação de redes metálicas ultrafinas e flexíveis (Figura 3.29).

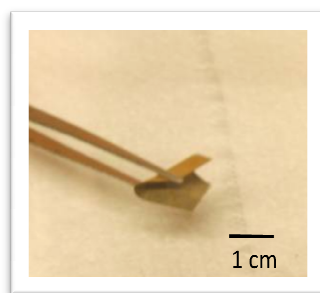


Figura 3.29 - Fotografia de uma rede metálica ultrafina e flexível, composta essencialmente por Ouro, Níquel e Cobre.

A primeira estrutura a estudar foi NiCo/membrana/Cu: uma rede que combina Níquel e Cobalto foi colocada sobre uma das faces da membrana, sendo a face oposta revestida com um filme fino de cobre. Tal como nos ensaios anteriores, foi adicionado 0,1 ml de uma solução 0,9% de NaCl (p/p), e colocou-se a estrutura entre dois eléctrodos de ouro. A Figura 3.30 apresenta o voltamograma obtido para a estrutura mencionada. De um modo geral, o comportamento electroquímico indica a ocorrência de reacções químicas acopladas aos processos redox. Com os sucessivos ciclos, verificou-se que o pico anódico, que surge a -0,19V, dá origem a dois picos distintos, com densidades de correntes mais baixas, o que corrobora a afirmação anterior.

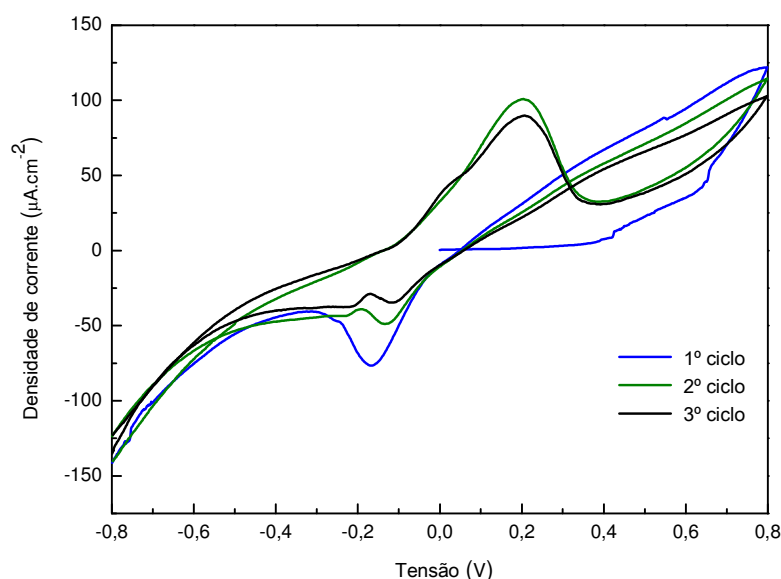


Figura 3.30 – Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura NiCo/membrana/Cu. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 µm de espessura) em que um dos lados foi revestido por um filme fino de Cu e no outro foi utilizada uma rede fina que combina os metais Ni e Co. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

Outra rede utilizada é composta por ouro, níquel e cobre. A estrutura AuNiCu/membrana/Cu demonstrou um comportamento electroquímico mais estável que a anterior.

A Figura 3.31 revela a existência de um pico anódico e outro catódico, por volta de -0,3V e 0,3V, respectivamente. No entanto, o claro aparecimento de uma inflexão próximo de -0,5V sugere uma possível oxidação do cobre.

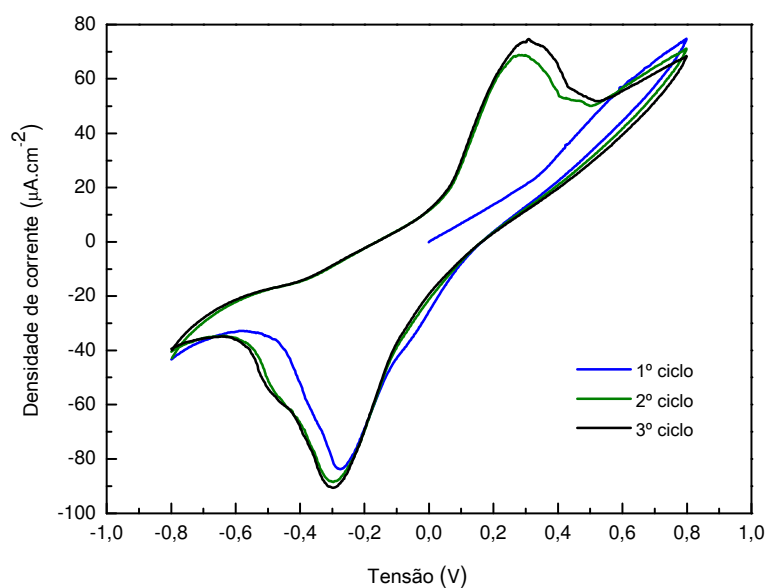


Figura 3.31 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura AuNiCu/membrana/Cu. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) em que um dos lados foi revestido por um filme fino de Cu e no outro foi utilizada uma rede fina que combina os metais Au, Ni e Cu. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

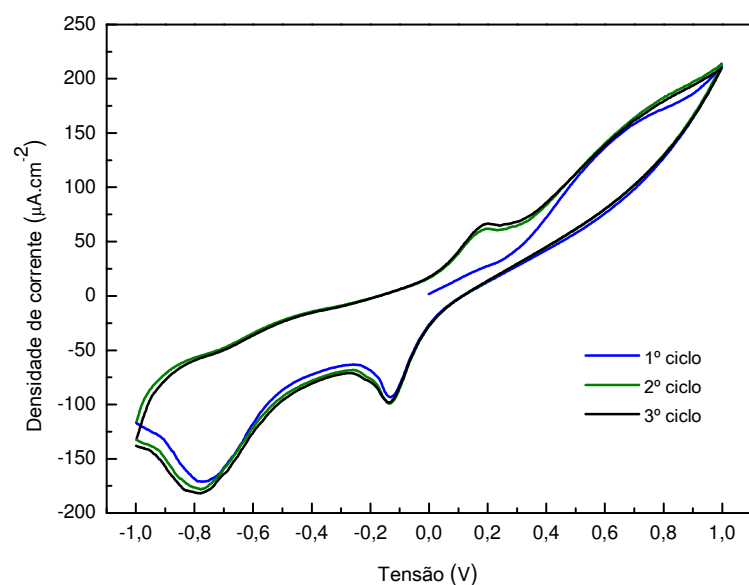


Figura 3.32 - Voltamograma que representa os 3 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura CuNiAu/membrana/Cu. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) em que um dos lados foi revestido por um filme fino de Cu e no outro foi utilizada uma rede fina que combina os metais Au, Ni e Cu. Ensaio efectuado a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

Invertendo-se a rede anteriormente estudada, obtemos a estrutura CuNiAu/membrana/Cu. A Figura 3.32 revela um comportamento electroquímico estável ao longo dos sucessivos ciclos, verificando-se que são atingidos valores de densidade de corrente na ordem dos $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Os picos que surgem entre -0,2 V e 0,2V, sugerem a ocorrência de reacções redox entre os iões e a estrutura polimérica. É de notar o aparecimento de uma pequena inflexão a 0,7 V e de um pico anódico pronunciado a -0,8 V, que poderão estar relacionados com reacções dos diferentes metais dos eléctrodos com os iões ou com os contactos de ouro.

Na Tabela 3.8 são apresentados os valores da densidade de corrente curto-circuito (J_{sc}) e de tensão em circuito aberto (V_{oc}), para cada um dos esquemas de dispositivos apresentados anteriormente. Esta análise teve em conta apenas os valores resultantes do varrimento do potencial no sentido directo (sentido forward).

Tabela 3.8 – Valores da densidade de corrente curto-circuito, J_{sc} e da tensão em circuito aberto, V_{oc} , para as diferentes estruturas estudadas.

Estrutura	$J_{sc} (\mu\text{A.cm}^{-2})$	$V_{oc} (\text{V})$
Cu/membrana/Al	12,41	0,32
Ag/membrana/Al	52,21	0,28
Ag/ V_2O_5 /membrana/ LiAlF_4 / WO_3 /GZO	100,41	0,13
NiCo/membrana/Cu	37,89	0,14
AuNiCu/membrana/Cu	11,54	0,18
CuNiAu/membrana/Cu	16,54	0,19

Admitindo a estrutura Ag/membrana/Al, por apresentar um comportamento electroquímico mais estável e valores de J_{sc} e V_{oc} promissores, realizaram-se 10 ciclos de voltametria consecutivos. A Figura 3.33 corrobora a sua estabilidade electroquímica, evidenciando a reprodutibilidade dos ciclos.

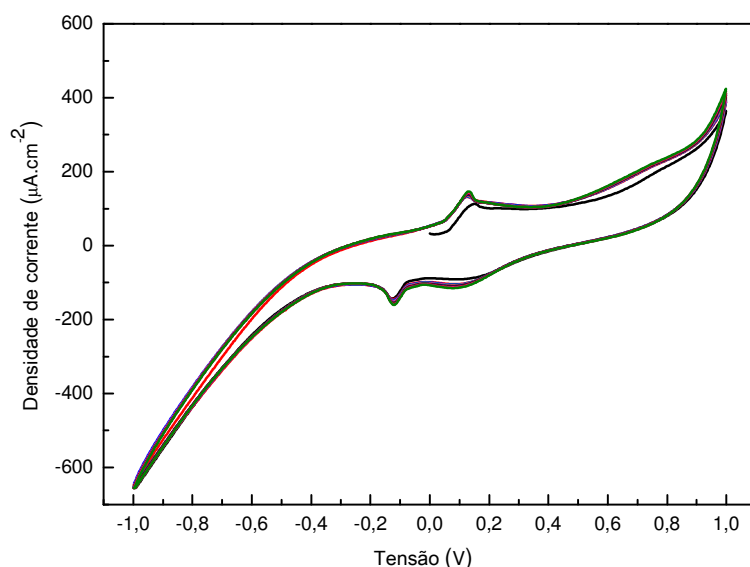


Figura 3.33 - Voltamograma que representa os 10 primeiros ciclos obtidos para uma estrutura Ag/membrana/Al. Foi utilizada uma membrana de nanofibras de AC (53,4 μm de espessura) revestida por filmes finos. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 40 mV/s.

Posteriormente, a potência máxima do dispositivo foi calculada (Figura 3.34), sendo esta de $3,38 \mu\text{W.cm}^{-2}$, correspondendo-lhe uma densidade de corrente máxima de $24,54 \mu\text{A.cm}^{-2}$ e uma tensão modular máxima de 0,13 V. Embora este valor de potência seja muito inferior aos encontrados na literatura (dispositivos referidos no primeiro capítulo), é importante evidenciar que se trata apenas de um estudo inicial, e portanto uma optimização dos dispositivos será necessária.

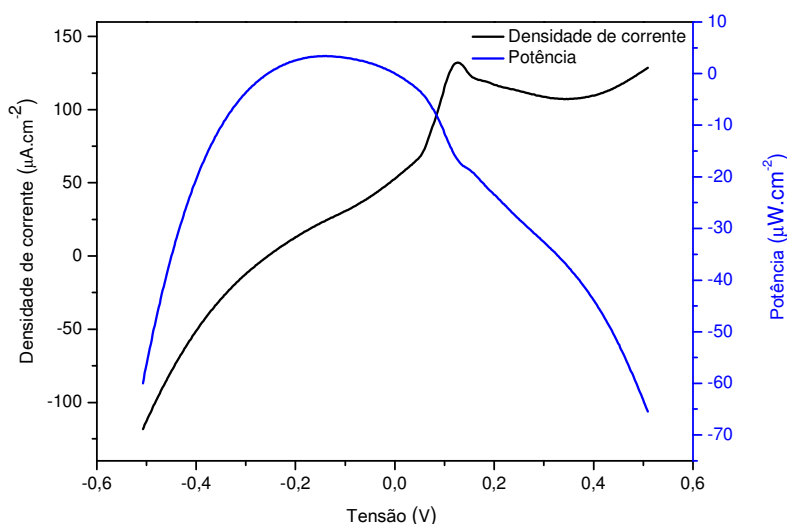


Figura 3.34 – Representação da variação da densidade de corrente e da potência ($J \times V$) associada à estrutura Ag/membrana/Al em função da tensão. Esta análise teve em conta apenas os valores resultantes do varrimento do potencial no sentido directo (sentido forward) a 40 mV/s.

Embora se trate de um estudo inicial, os valores de tensão e de corrente podem, também, ser melhorados. Com esse propósito, um dispositivo pode integrar diferentes associações de elementos (em série ou em paralelo). Idealmente, numa associação em paralelo, a corrente gerada corresponderá à soma das correntes de cada elemento do dispositivo. Do mesmo modo, numa associação em série, a tensão final corresponderá à soma das tensões de cada elemento. A partir destes pressupostos, um estudo de associações deverá ser, futuramente, efectuado de forma a melhorar o seu desempenho, conforme os requisitos da aplicação pretendida.

3.5 Desenvolvimento de um protótipo

Na tentativa de consolidar o trabalho desenvolvido, foi simulada uma aplicação de um dispositivo sobre a pele. Foi utilizada uma membrana de acetato de celulose, com cerca de 1 cm^2 e $47,6\text{ }\mu\text{m}$. Esta medição foi realizada com um multímetro. Cada terminal do multímetro estabelece contacto com os eléctrodos do dispositivo.

A primeira estrutura a testar foi a de Ag/membrana/Al. Este dispositivo colocado sobre a pele suada apresentou uma tensão de $0,62\text{ V}$ e uma corrente de $54\text{ }\mu\text{A}$ – como se verifica pela Figura 3.35.

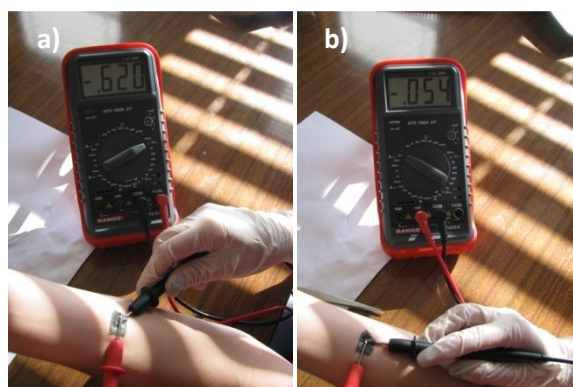


Figura 3.35 – Fotografia da medição do valor a) de tensão (em V) e b) de corrente (em mA) resultante de um dispositivo constituído por uma membrana de nanofibras de acetato de celulose (com $47,6\text{ }\mu\text{m}$ de espessura), sendo uma das faces revestida por um filme fino de Alumínio e a face oposta por um filme fino de Prata.

Uma segunda estrutura foi estudada. Uma das faces da membrana foi revestida por um filme fino de Alumínio, na outra face foi colocada a rede ultrafina composta por Au, Ni e Cu, anteriormente mencionada (Figura 3.36). Para esta estrutura obteve-se um valor de tensão de 0,52 V e uma corrente de 105 μ A.

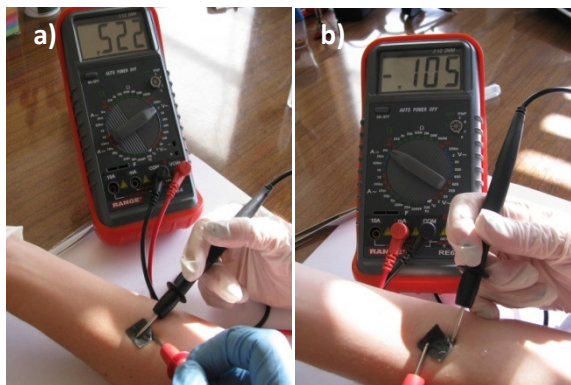


Figura 3.36 - Fotografia da medição do valor a) de tensão (em V) e b) de corrente (em mA) resultante de um dispositivo constituído por uma membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 47,6 μ m de espessura), sendo uma das faces revestida por um filme fino de Alumínio, enquanto que na face oposta é colocada uma rede ultrafina constituída por Au, Ni e Cu.

Posteriormente, utilizando a mesma estrutura, testou-se um novo conceito. Uma membrana revestida com alumínio é colocada em contacto com a pele suada, sendo a rede ultrafina colocada em posição adjacente (Figura 3.37), aproveitando a pele como meio condutor. Com esta estrutura verifica-se uma maior estabilidade em termos dos valores de tensão (0,53 V) e corrente (15 μ A) enquanto a pele se mantiver suada.

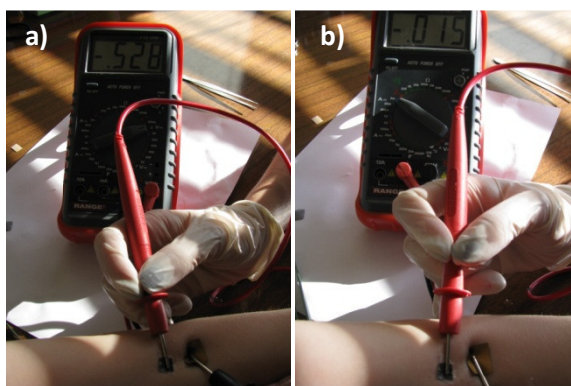


Figura 3.37 - Fotografia da medição do valor a) de tensão (em V) e b) de corrente (em mA) resultante de um dispositivo constituído por uma membrana de nanofibras de acetato de celulose (com 47,6 μ m de espessura), sendo uma das faces revestida por um filme fino de Alumínio, enquanto que uma rede ultrafina constituída por Au, Ni e Cu é colocada sobre a pele.

3.6 Caracterização de membranas de origem natural

No presente trabalho, fibras de seda de origem natural foram, igualmente, testadas como potencial separador para aplicação em dispositivos electroquímicos biotecnológicos.

A seda produzida pelos bichos-da-seda (*Bombyx mori*) é constituída, essencialmente, por sequências repetidas de proteínas que estão envolvidas na formação do casulo (Figura 3.38), desempenhando um papel estrutural de protecção.

Nos últimos anos, a seda tem sido utilizada como biomaterial em aplicações biomédicas e biotecnológicas. Para além de ser bastante estável em condições fisiológicas, é flexível e insolúvel em muitos solventes aquosos e orgânicos [47].



Figura 3.38 – Fotografia dos casulos do bicho-da-seda.

3.6.1 Caracterização morfológica das fibras de origem natural

Uma amostra de um casulo do bicho-da-seda foi analisada por SEM. As fibras de origem natural apresentam uma morfologia bastante distinta das fibras obtidas por electrofiação, tal como é visível na Figura 3.39. As fibras do casulo apresentam-se interligadas, apresentando uma superfície lisa e planar (fitas).

O diâmetro destas fibras pode variar entre os 10 e os 20 μm . Embora as fibras de origem natural estejam interligadas entre si e apresentem maiores diâmetros do que as produzidas por electrofiação, a primeira matriz apresenta, igualmente, uma elevada porosidade. Tais características tornam-se vantajosas para a ocorrência de reacções electroquímicas no seu seio.

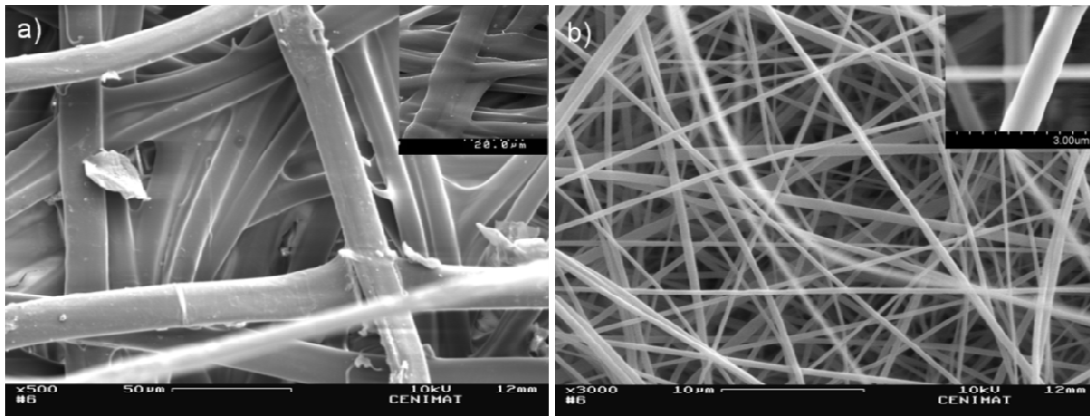


Figura 3.39 - Imagem de SEM de uma amostra de fibras a) de origem natural e b) de acetato de celulose produzidas por electrofiação.

3.6.2 Análise de FTIR

Uma amostra de fibras de seda foi analisada por FTIR. De acordo com Kearns [47], a seda dos bichos-da-seda é essencialmente constituída por sequências proteicas repetidas, sendo a alanina, a serina e a glicina os seus aminoácidos predominantes.

Devido ao seu carácter proteico, na Figura 3.40 é possível identificar as bandas características das vibrações de deformação das amidas (N-H) primárias, a 1620 cm^{-1} , e secundárias, a 1508 cm^{-1} . A banda que se refere às vibrações de estiramento da ligação C-N está presente a 1224 cm^{-1} . Porém, as bandas identificadoras do estiramento O-H e C-H encontram-se sobrepostas por volta dos 3273 cm^{-1} .

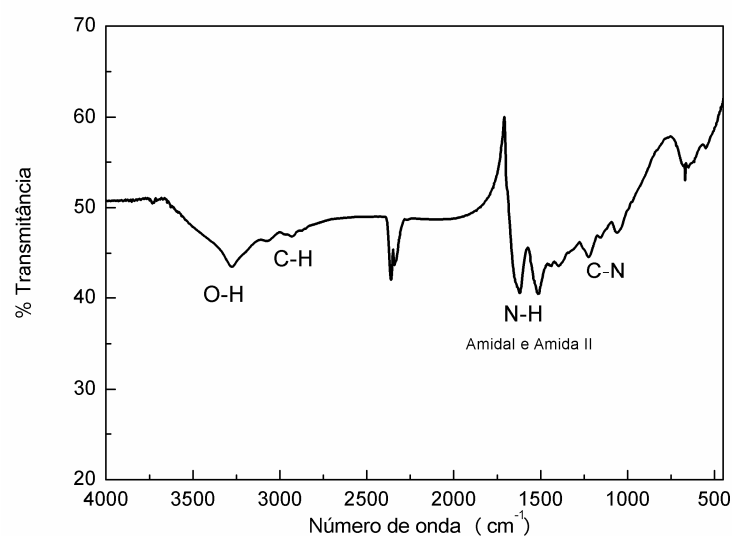


Figura 3.40 - Espectro de infravermelho obtido para as fibras de seda de um casulo do bicho-da-seda.

3.6.3 Análise electroquímica

À semelhança do que foi efectuado para a membrana de acetato de celulose, esta membrana foi sujeita a ensaios de voltametria cíclica. Embora se trate de um estudo menos exaustivo que o anterior, pretende-se avaliar o comportamento electroquímico desta membrana.

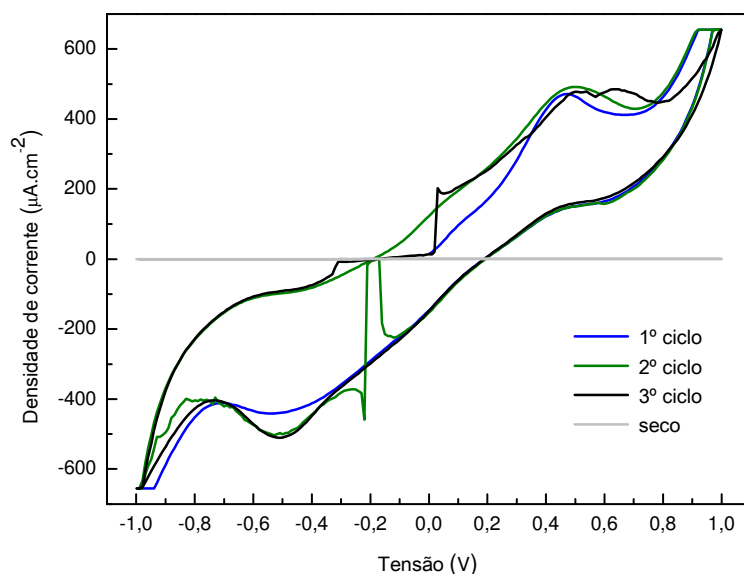


Figura 3.41 - Voltamograma que representa o comportamento de uma membrana de fibras de origem natur(casulo) no estado virgem e os 3 primeiros ciclos obtidos após adição de NaCl. Ensaios efectuados a uma velocidade de varrimento de 50 mV/s.

Para este estudo, utilizou-se o mesmo sistema electroquímico (Au/membrana/Au), assim como a mesma solução de NaCl a 0,9% que nos estudos anteriores. No momento da montagem da célula electroquímica, descrita na secção 2.6, adicionou-se 0,1 ml da solução sobre a membrana. Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 3.41.

Também neste caso, foi verificada uma alteração no comportamento electrónico da membrana na sequência da incorporação dos iões e das respectivas moléculas de solvente. Para a membrana seca verifica-se uma densidade de corrente bastante baixa, na ordem dos 10 nA.cm⁻². Porém, com a adição de uma pequena quantidade de solução contendo NaCl, a densidade de corrente aumenta, surgindo picos pronunciados, em gamas simétricas de valores de tensão, aproximadamente $\pm 0,5$ V.

Neste caso torna-se bastante difícil prever a origem dos picos apresentados, uma vez que a composição da membrana não é completamente conhecida. No entanto, não se pode excluir a hipótese de reacção entre os cloretos e os eléctrodos de ouro, que ocorre aproximadamente nessa gama de valores de tensão (Figura 3.42). Porém, é de evidenciar a sobreposição dos 3 ciclos sucessivos no respectivo voltamograma (Figura 3.41). Esta característica poderá ser vantajosa para a aplicação pretendida, uma vez que sugere estabilidade electroquímica, assim como a preservação da estrutura do separador.

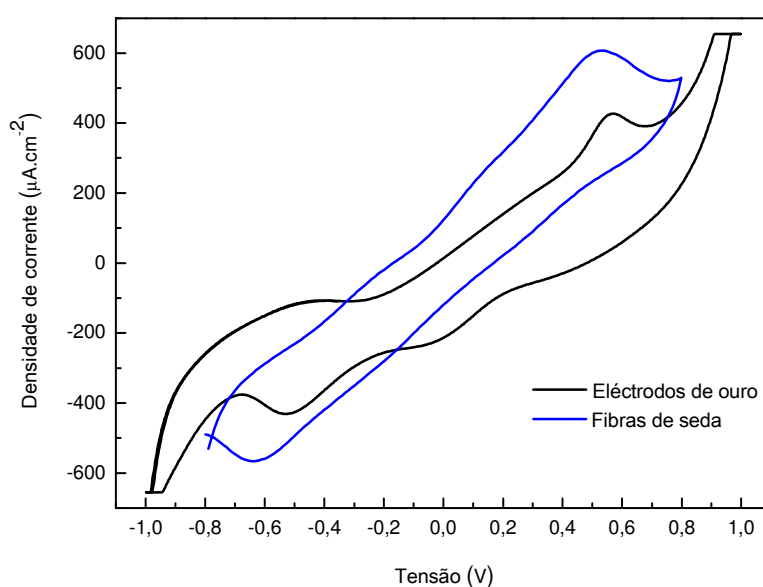


Figura 3.42 – Comparação dos voltamogramas obtidos para os eléctrodos de ouro mergulhados numa solução de NaCl a 0,9%, e para uma membrana de fibras de seda natural após adição de NaCl. O potencial foi varrido a uma velocidade de 80 mV/s e 100mV/s respectivamente.

Também para esta membrana, foram realizados estudos de voltametria a diferentes velocidades de varrimento do potencial. Tal como apresentado na Figura 3.43, a densidade de corrente aumenta com o aumento da velocidade. Para as três as velocidades em estudo, foram obtidos os mesmos valores de J_{sc} ($126 \mu A.cm^{-2}$) e de V_{oc} (0,2 V).

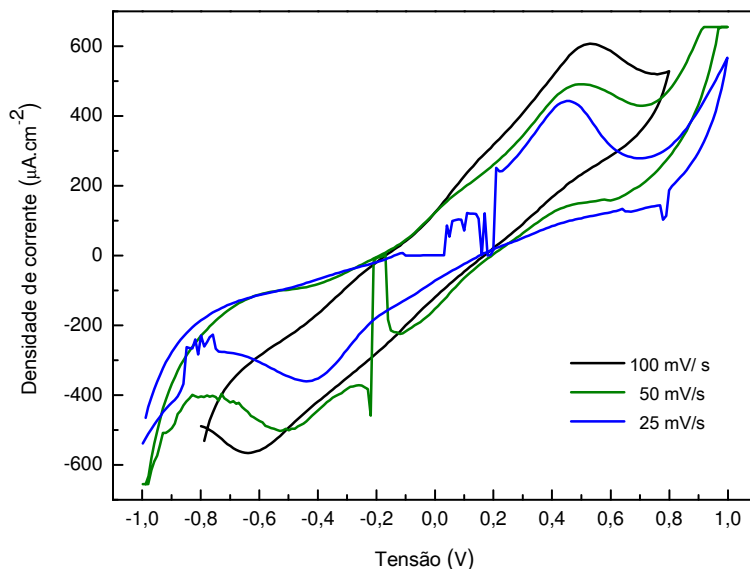


Figura 3.43 - Voltamogramas de membranas de fibras de origem natural (casulo) após adição de NaCl. Representação dos segundos ciclos para cada uma das diferentes velocidades à qual o potencial foi varrido: 25, 50, 100 mV/s.

Apesar de não se ter efectuado uma análise exaustiva sobre o comportamento das membranas formadas por fibras de seda (casulo), a Figura 3.44 indica existir uma relação linear entre a densidade de corrente do pico catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento. No entanto, relativamente à densidade de corrente do pico anódico, esta proporcionalidade já não é tão evidente (Figura 3.45), sendo que o factor de correlação associado ao ajuste linear é inferior ao apresentado para o pico catódico.

Estes resultados permitem definir as seguintes relações empíricas, válidas para os intervalos de velocidades analisadas:

$$|j_{pc}| = 32,504 \times v - 274,510 \quad \text{em que } R^2=0,968 \quad \text{Equação 3.4}$$

$$|j_{pa}| = 40,840 \times v - 173,801 \quad \text{em que } R^2=0,806 \quad \text{Equação 3.5}$$

Com $|j_{pc}|$ em $\mu\text{A.cm}^{-2}$ e v em mV/s. Sendo R^2 o factor de correlação entre as variáveis.

Tal facto seria expectável, uma vez que um ligeiro afastamento dos picos é observado com o aumento da velocidade de varrimento, distanciando este processo da reversibilidade (sistema quasi-reversível). Para este tipo de sistemas a corrente passa a ser controlada pela transferência de carga

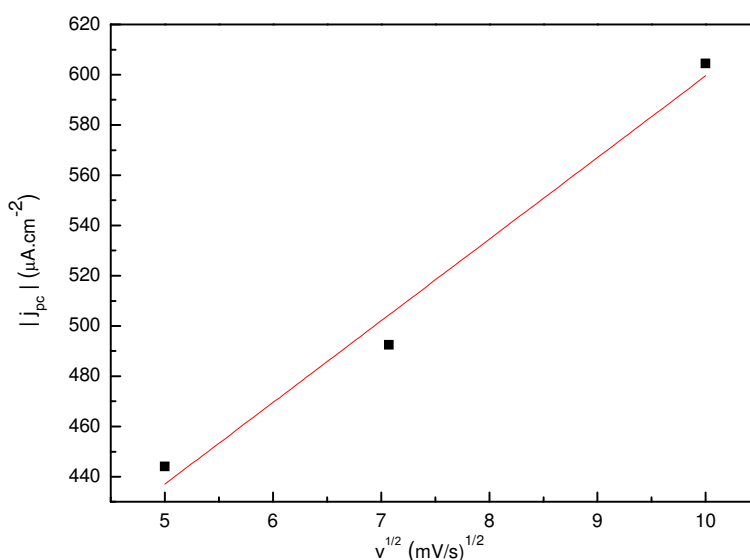


Figura 3.44 – Variação da densidade de corrente do pico catódico (j_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento do potencial (*Randles-Sevcik plot*).

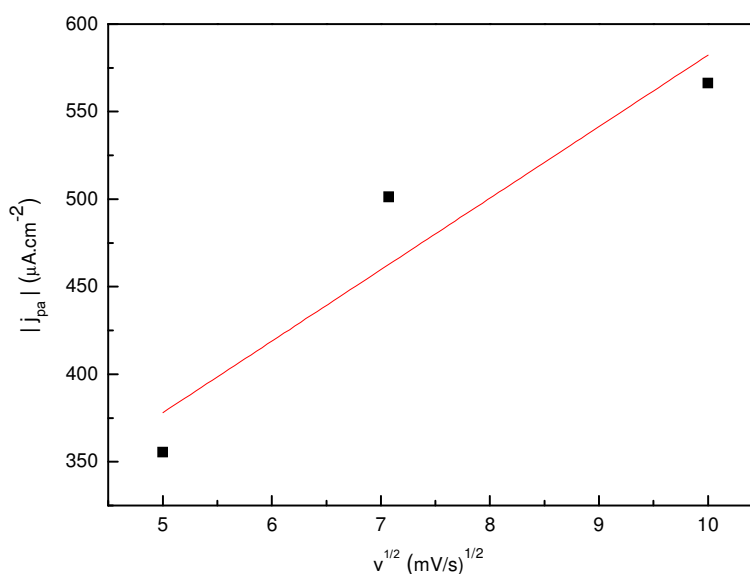


Figura 3.45 - Variação da densidade de corrente do pico anódico (j_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento do (Randles-Sevcik plot).

A comparação do comportamento electroquímico de ambas as membranas estudadas está representada na Figura 3.46. A diferença observada nas densidades de corrente pode dever-se à diferença de espessura das membranas em causa, pois como anteriormente se pôde verificar, este parâmetro influencia fortemente a corrente resultante.

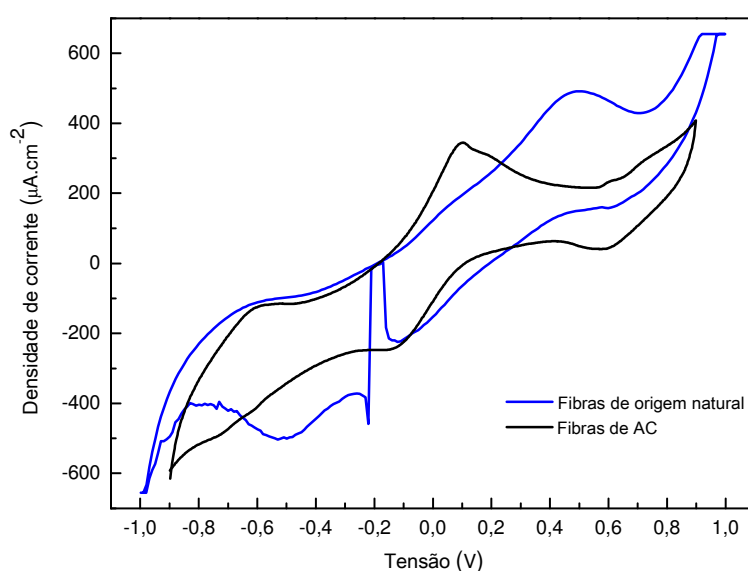


Figura 3.46 – Comparação do comportamento electroquímico das duas membranas em estudo: fibras de seda de origem natural (1 mm) e nanofibras de acetato de celulose (133,5 μm) produzidas por electrofiação. O potencial foi varrido a uma velocidade de 100 mV/s.

Capítulo 4

Neste capítulo são apresentados os principais resultados e conclusões deste trabalho. Para finalizar, é dada uma perspectiva quanto ao trabalho que ainda está por realizar e sugeridas futuras aplicações que possam integrar o tipo de dispositivos desenvolvidos.

Conclusão e Perspectivas Futuras

O presente trabalho atingiu todos os objectivos propostos inicialmente. Este trabalho culminou com o desenvolvimento de um dispositivo electroquímico a partir de uma membrana de acetato de celulose produzida por electrofiação.

As fibras, produzidas por esta técnica, de forma regular e uniforme, apresentaram diâmetros médios de 600 nm. A elevada porosidade desta membrana que, consequentemente, lhe confere uma elevada permeabilidade, bem como uma elevada razão área superficial/volume permitem aumentar a sua área catalítica, tornando-a vantajosa para aplicações em baterias. A membrana celulósica produzida facilita o transporte dos iões pelo interior da sua estrutura, promovendo interacções entre estes e os grupos activos presentes na sua estrutura.

O comportamento electroquímico da membrana produzida foi analisado por voltametria cíclica, o que permitiu estudar as reacções electroquímicas e avaliar a cinética da transferência de electrões no processo de oxidação-redução. Após adição de uma pequena porção de NaCl a 0,9% (p/p), os voltamogramas obtidos revelaram que a membrana produzida apresenta um comportamento electroquímico estável e reprodutível em ciclos subsequentes.

A solução salina, de baixa concentração, utilizada ao longo deste trabalho, pretendeu simular alguns dos compostos quer do suor, quer do plasma sanguíneo e assim avaliar a viabilidade de aplicação destas membranas em dispositivos electroquímicos de produção de energia a partir de fluidos orgânicos.

A partir da análise electroquímica efectuada foi possível identificar dois picos, por volta de $-0,1\text{V}$ e $0,1\text{V}$, correspondentes a reacções de oxidação-redução, provavelmente, relacionadas com a interacção entre os iões introduzidos e a estrutura polimérica. O aparecimento de dois picos simétricos, a cerca de $\pm 0,6\text{ V}$, deve-se, provavelmente, a fenómenos de resistência de contacto entre a membrana e os eléctrodos, uma vez que não são, significativamente, afectados pela espessura da membrana. Os resultados de corrente obtidos para as estruturas analisadas variam desde 10 nA até $0,6\text{ mA}$, para uma área de 1cm^2 .

A influência da espessura da membrana, da velocidade de varrimento de potencial e da solução utilizada, no comportamento electroquímico da membrana foi estudada. Este estudo permitiu retirar informações quanto à reversibilidade do processo, levando a prever a existência de reacções químicas acopladas ao processo redox.

Numa etapa posterior, em faces opostas da membrana, foram depositados os eléctrodos na forma de filmes finos. Diferentes combinações foram testadas, apresentado comportamentos electroquímicos distintos. Devido à sua estabilidade e reprodutibilidade electroquímica, determinou-se a potência máxima para uma estrutura que comporta Ag como cátodo e Al como ânodo, sendo esta de $3,38\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

De um modo geral, verifica-se que a produção de energia depende não só dos materiais que formam o ânodo e o cátodo, como também do tipo de solução utilizada como combustível, e da espessura da membrana.

Com o intuito de demonstrar as potencialidades destes dispositivos, alguns deles foram testados sobre a pele suada, apresentado valores de tensão e de corrente bastante promissores.

Numa última etapa, foram realizados ensaios electroquímicos, para uma membrana de fibras de origem natural, mais propriamente de seda, proveniente de um casulo do bicho-da-seda. Os resultados obtidos demonstram uma promissora aplicabilidade como separador de uma bateria ou célula de combustível.

Este trabalho demonstrou ser inovador quanto ao conceito e à sua aplicabilidade. Uma estrutura única de nanofibras, para além de suporte físico (substrato) é utilizada como separador e meio para conduzir os iões sendo, numa fase posterior,

depositados os eléctrodos sob a forma de filme fino, o que lhe confere uma elevada flexibilidade e permite a redução da dimensão do dispositivo.

Estes dispositivos electroquímicos visam uma vasta gama de aplicações na área da microelectrónica, proporcionando a alimentação de dispositivos de baixo consumo. De um modo geral, a sua aplicação e integração em microsistemas surge em respostas às actuais necessidades, sentidas no campo da electrónica flexível e descartável.

Embora se trate de um estudo inicial, este trabalho sugere uma grande potencialidade e versatilidade em termos de aplicação. No entanto, ainda é necessário aprofundar o estudo dos eléctrodos, dos fenómenos de corrosão e da degradação do dispositivo, assim como realizar testes de biocompatibilidade, de forma a otimizar o funcionamento dos dispositivos.

Considerando o aproveitamento de biofluidos, como o sangue, este conceito, poderá providenciar a alimentação de pequenos implantes médicos, como pacemakers, sondas de imagiologia, dispositivos auditivos, assim como proporcionar energia necessária para activação de músculos atrofiados. Também na indústria alimentar, este tipo de dispositivos pode ser utilizado na alimentação de sensores responsáveis pela detecção de actividade biológica ou da presença de determinadas substâncias nos alimentos.

Referências

- [1] Ki Bang Lee et al., Urine-activated paper batteries for biosystems, J. Micromech. Microeng., 15 (2005), S210–S214
- [2] Arun Patil et al., Review: Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, Materials Research Bulletin, 43 (2008), 1913–1942
- [3] Linden D, Reddy T, Handbook of Batteries, McGraw-Hill Handbooks, 3rd Edition, (2002)
- [4] Steven R Anton et al., A review of power harvesting using piezoelectric materials: 2003–2006, Smart Mater. Struct., 16 (2007), R1–R21
- [5] Kiyotaka et al., Thin Films Material Technology: sputtering of compound materials, William Andrew, Inc. (2004)
- [6] Pushparaj et al., Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper PNAS, 104, 34 (2007), 13574–13577;
- [7] S. Kerzenmacher, Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells, Journal of Power Sources, 182 (2008), 1–17
- [8] Dmitri Ivnitski et al., Glucose oxidase anode for biofuel cell based on direct electron transfer, Electrochemistry Communications, 8 (2006), 1204–1210
- [9] James Larminie, Fuel Cell Systems Explained, Second Edition, Wiley (2003)
- [10] R. A. Bullen et al., Biofuel cells and their development, Biosensors and Bioelectronics, 21 (2006), 2015–2045
- [11] Kuwahara et al., Properties of the Enzyme Electrode Fabricated with a Film of Polythiophene Derivative and its Application to a Glucose Fuel Cell, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 2947–2953 (2007)
- [12] <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200708/07-074E/index.html> (último acesso a 06.08.09)

- [13] Gustav Nysröm et al., Ultrafast all-polymer paper-based batteries, *Nano Letters*, 9 (2009), 3635–3639
- [14] Pankaj Arora et al., Battery Separators, *Chemical Reviews*, Vol. 104 (2004), 10, 4419-4462
- [15] Seeram Ramakrishna et al, Electrospun nanofibers: solving global issues, *Materialstoday*, 9 (2006), 3, 40-50
- [16] Sung Woo Lee et al., Electrochemical properties and cycle performance of electrospun poly(vinylidene fluoride)-based fibrous membrane electrolytes for Li-ion polymer battery, *Journal of Power Sources*, 163 (2006), 41–46
- [17] Sung-Seen Choi et al, Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator *Electrochimica Acta* 50 (2004), 339–343
- [18] Tae-Hyung Cho et al., Battery performances and thermal stability of polyacrylonitrile nano-fiber-based nonwoven separators for Li-ion battery, *Journal of Power Sources*, 181 (2008), 155–160
- [19] PAT US2009/0026662 A1 (2009)
- [20] PAT WO2008/084393 20080717 (2008)
- [21] Jinqing Que et al., Synthesis and charge/discharge properties of cellulose derivatives carrying free radicals, *Polymer*, 49 (2008), 1490-1496
- [22] Anant Shanbhag et al., Application of cellulose acetate butyrate-based membrane for osmotic drug, *Delivery Cellulose*, 14 (2007), 65 –71
- [23] Fang Jian et al, *Chinese Science Bulletin*, 53 (2008), 53, 15, 2265-2286;
- [24] Seeram Ramakrishna et al., A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology*, 17 (2006), R89–R106;
- [25] Seeram Ramakrishna et al., An introduction to electrospinning and nanofibers, Chapter 1, *World Scientific*, 2005
- [26] Ioannis S. Chronakis et al., Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review, *Journal of Materials Processing Technology*, 167 (2005), 283–293

- [27] Shizhen Zhao et al., Synthesis of CuAlO₂ nanofibrous mats by electrospinning, *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2009), 615–618
- [28] Travis J. Sill, Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering, *Biomaterials*, 29 (2008), 1989-2006
- [29] Yong .S. Kim et al., Electrospun bimetallic nanowires of PtRh and PtRu with compositional variation for methanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008), 1016–1019
- [30] Seeram Ramakrishna et al., An introduction to electrospinning and nanofibers, Chapter 2, World Scientific, 2005
- [31] Andreas Greiner et al., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5670 – 5703
- [32] H. Ana et al., Ion exchanger using electrospun polystyrene nanofibers, *Journal of Membrane Science*, 283 (2006), 84–87
- [33] Milton Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Chapter 10, Academic Press (1992)
- [34] D. Beckel, Thin films for micro solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 173 (2007), 325–345
- [35] Krishna Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Technology*, Chapter 1, 2nd edition (2002), Noyes Publication
- [36] DEKTAK Surface Profilometer Standard Operating Procedures
- [37] <http://mse.iastate.edu/microscopy/> (último acesso a 31.08.09)
- [38] Ray F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer Science (2005)
- [39] Heinz Becker, *ORGANIKUM – Química Orgânica Experimental*, Capítulos 2 e 3, 2^a edição (1997), Fundação Calouste Gulbenkian
- [40] R. Morrison, *Química Orgânica*, Capítulo 17, 13^a edição (1996), Fundação Calouste Gulbenkian

- [41] Peter Atkins, Atkins's Physical Chemistry, 7th edition (2002), Oxford University Press
- [42] Raymond Chang, Química, Capítulo 20, 5^a edição (1994), McGraw-Hill.
- [43] Joseph Wang, Analytical Electrochemistry, 2nd edition (2000), Wiley- VCH
- [44] Allen J. Bard, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd edition (2001), John Wiley & Sons, Inc.
- [45] J. R. Davis, Handbook of materials for biomedical devices, chapter 3, ASM International (2003)
- [46] Gholam Abbas Nazri, Lithium Batteries: science and technology, Chapter 22, Springer Science (2009)
- [47] Kearns et al., Topics in Tissue Engineering, Vol. 4., Chapter 1, Eds. N Ashammakhi, R Reis, & F Chiellini (2008).